

**Studi Perbandingan Proses Eterifikasi Patchouli Alkohol
Menggunakan BF_3 dalam Alkohol**

SKRIPSI

oleh:

DELLA AFRIYANA

145090201111005



**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS BRAWIJAYA
MALANG
2018**



Studi Perbandingan Proses Eterifikasi Patchouli Alkohol Menggunakan BF_3 dalam Alkohol

SKRIPSI

Sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar
Sarjana Sains dalam bidang Kimia



JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS BRAWIJAYA
MALANG
2018

LEMBAR PENGESAHAN SKRIPSI

Studi Perbandingan Proses Eterifikasi Patchouli Alkohol Menggunakan BF_3 dalam Alkohol

oleh:

DELLA AFRIYANA
145090201111005

Setelah diseminarkan di depan Majelis Penguji
pada tanggal.....18 JUL 2018
dan dinyatakan memenuhi syarat untuk memperoleh gelar
Sarjana Sains dalam bidang Kimia

Pembimbing I

Drs. Suratmo, M.Sc

NIP.196307061990021002

Pembimbing II

Dr. Edi Priyo Utomo, MS

NIP.195712271986031003



Mengetahui,
Ketua Jurusan Kimia
Fakultas MIPA Universitas Brawijaya

Masruri, S.Si., M.Si., Ph.D

NIP. 197310202002121001

LEMBAR PERNYATAAN

Saya yang bertanda tangan dibawah ini:

Nama : DELLA AFRIYANA

NIM : 145090201111005

Jurusan : KIMIA

Penulis skripsi berjudul :

**Studi Perbandingan Proses Eterifikasi Patchouli Alkohol
Menggunakan BF_3 dalam Alkohol**

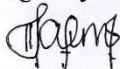
Dengan ini menyatakan bahwa:

1. Isi dari skripsi yang saya buat adalah benar-benar karya sendiri dan tidak menjiplak karya orang lain, selain nama-nama yang termaktub di isi dan tertulis di daftar pustaka dalam skripsi ini.
2. Apabila dikemudian hari ternyata skripsi yang saya tulis terbukti hasil jiplakan, maka saya akan bersedia menanggung segala resiko yang akan saya terima.

Demikian pernyataan ini dibuat dengan segala kesadaran.

Malang, Juli 2018

Yang menyatakan,



(Della Afriyana)

NIM.145090201111005

Studi Perbandingan Proses Eterifikasi Patchouli Alkohol Menggunakan BF_3 dalam Alkohol

ABSTRAK

Telah dilakukan sintesis turunan senyawa eter dari patchouli alkohol menggunakan metode refluks dan dengan bantuan *microwave*. Patchouli alkohol direaksikan dengan berbagai alkohol dan campurannya antara lain metanol, metanol-etanol, dan metanol-isopropanol dengan katalis BF_3 . Berdasarkan analisis produk sintesis menggunakan FTIR dan KG-SM, senyawa eter yang diperoleh meliputi patchoulil metil eter, patchoulil etil eter, dan patchoulil isopropil eter. Metode refluks selama 24 jam menghasilkan % *yield* senyawa eter dalam pereaksi metanol > etanol > isopropanol yang secara berturut-turut sebesar 1.02%, 0.44%, dan 0%. Sedangkan dengan bantuan *microwave*, % *yield* hasil sintesis senyawa eter dalam pereaksi isopropanol > etanol > metanol yang secara berturut-turut sebesar 48.49%, 11.80%, dan 4.24%. Metode refluks dengan waktu reaksi yang lebih singkat yakni 30 menit menghasilkan % *yield* produk eter dalam pereaksi metanol lebih banyak yakni sebesar 3.81% dibandingkan dengan metode refluks selama 24 jam yang hanya sebesar 1.02%.

Kata kunci: BF_3 , *microwave*, patchouli alkohol, patchoulil etil eter, patchoulil metil eter, patchoulil isopropil eter

Comparative Study of the Etherification Process of Patchouli Alcohol using BF_3 in Alcohols

ABSTRACT

A synthesis of patchouli alcohol derivatives was carried out by comparing the reflux methods and with the help of a microwave. Patchouli alcohols are reacted with various alcohols and the mixtures include methanol, methanol-ethanol, and methanol-isopropanol with BF_3 catalyst. Product synthesis can be performed using FTIR and GC-MS and the ether compound obtained includes patchoullyl methyl ether, patchoullyl ethyl ether, and patchoullyl isopropyl ether. The reflux method for 24 hours yields an ether produced in methanol > ethanol > isopropanol reactants of 1.02%, 0.44%, and 0%, respectively. Whereas with microwave, % yield of the results of synthesis compounds in isopropanol > ethanol > methanol reactants were 48.49%, 11.80%, and 4.24% respectively. The result of % yield of the reflux method with a shorter reaction time for 30 minutes in the methanol reactant more that is 3.81% compared to the 24 hours synthetic method which is only 1.02%.

Keywords: BF_3 , microwave, patchouli alcohol, patchoullyl ethyl ether, patchoullyl methyl ether, patchoullyl isopropyl ether

KATA PENGANTAR

Puji syukur kehadirat ALLAH SWT atas kelimpahan nikmat dan rahmat-Nya sehingga dapat terselesaikannya penyusunan skripsi dengan judul “**Studi Perbandingan Proses Eterifikasi Patchouli Alkohol Menggunakan BF_3 dalam Alkohol** “. Penyusunan Skripsi ini merupakan salah satu syarat kelulusan dan memperoleh gelar Sarjana Sains (S.Si) dalam bidang kimia di Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Brawijaya.

Penyusunan skripsi ini tak lepas dari bimbingan, bantuan, dan dukungan dari berbagai pihak baik secara langsung maupun tidak langsung. Oleh karena itu, ucapan terima kasih penulis sampaikan kepada:

1. Drs. Suratmo, M.Sc. dan Dr. Edi Priyo Utomo, MS atas bimbingan dan arahan yang telah diberikan kepada penulis selama penyusunan skripsi ini.
2. Dr. Ani Mulyasuryani, MS selaku dosen penasehat akademik yang telah memberikan semangat dan masukan kepada penulis selama masa studi.
3. Dosen penguji seminar proposal, kemajuan (Siti Mariyah Ulfa, S.Si., M.Sc., Dr.Sc) dan penguji ujian akhir skripsi atas saran kepada penulis.
4. PUI Agroindustri Atsiri dan Institut Atsiri Universitas Brawijaya atas semua bantuan yang telah diberikan kepada penulis
5. Ketua Jurusan Kimia, dosen, karyawan, dan laboran Jurusan Kimia Universitas Brawijaya atas semua bantuan yang telah diberikan kepada penulis.
6. Seluruh pihak dan instansi terkait atas terselesaikannya penelitian dan penulisan skripsi ini.
7. Bapak dan Ibu tercinta, Bapak Busairi dan Ibu Hoyriyah, kakak tercinta Irfan Hayri Wahyudi dan Feny Sabdaniah serta keluarga besar terkasih atas doa, dan motivasi kepada penulis hingga terselesainya skripsi ini.
8. Sahabat-sahabat tercinta Mita, Devi, Showfil, Diana dan Rodiyah yang hingga sampai saat ini menyediakan waktu, semangatnya dan berbagi ilmu dalam proses penyelesaian skripsi ini.

9. Rekan kerja di Laboratorium Organik yang telah berkerja sama dan memberikan bantuan serta semangat kepada penulis dalam menyelesaikan skripsi.

Penulis menyadari bahwa dalam penulisan skripsi ini masih terdapat kekurangan. Oleh sebab itu, penulis mengharapkan kritik dan saran yang membangun dari pembaca. Semoga skripsi ini dapat bermanfaat dan memberikan wawasan bagi penulis ataupun pembaca.

Malang, Juli 2018

Penyusun



DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
LEMBAR PENGESAHAN SKRIPSI	ii
LEMBAR PERNYATAAN	iii
ABSTRAK	iv
ABSTRACT	v
KATA PENGANTAR	vi
DAFTAR ISI	viii
DAFTAR GAMBAR	x
DAFTAR TABEL	xiii
DAFTAR LAMPIRAN	xiv
DAFTAR ISTILAH DAN LAMBANG	xvii
BAB I PENDAHULUAN	
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	2
1.3 Batasan Masalah	3
1.4 Tujuan Penelitian	3
1.5 Manfaat Penelitian	3
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	
2.1 Tanaman Nilam	5
1.2 Patchouli Alkohol	6
2.3 Reaksi Eterifikasi	7
2.4 Perkembangan Metode Sintesis	11
2.5 Metode Penentuan Senyawa Eter	12
2.5.1 Karakterisasi Senyawa Eter dengan Spektrofotometri Infra Merah	12
2.5.2 Karakterisasi Senyawa Eter dengan Kromatografi Gas Spektrofotometri Massa	13
BAB III METODE PENELITIAN	
3.1 Waktu dan Tempat Penelitian	15
3.2 Alat Penelitian	15
3.3 Bahan Penelitian	15
3.4 Rancangan dan Tahapan Penelitian	15
3.5 Prosedur Kerja	16
3.5.1 Identifikasi Patchouli Alkohol dengan FTIR dan KG-SM	16

3.5.2 Proses Eterifikasi Patchouli Alkohol Menggunakan Metode Refluks	17
3.5.2.1 Menggunakan reaktan BF_3 dalam metanol	17
3.5.2.2 Menggunakan reaktan BF_3 dalam metanol-etanol	17
3.5.2.3 Menggunakan reaktan BF_3 dalam metanol-isopropanol	17
3.5.3 Proses Eterifikasi Patchouli Alkohol Menggunakan Bantuan <i>Microwave</i>	18
3.5.3.1 Menggunakan reaktan BF_3 dalam metanol	18
3.5.3.2 Menggunakan reaktan BF_3 dalam metanol-etanol	18
3.5.3.3 Menggunakan reaktan BF_3 dalam metanol-isopropanol	18
3.5.4 Karakterisasi Produk Hasil Eterifikasi	18
3.5.4.1 Karakterisasi dengan Spektrofotometri Infra Merah (FTIR)	18
3.5.4.2 Karakterisasi dengan Kromatografi Gas Spektrofotometri Massa (KG-MS)	19
3.6 Analisis Data	19
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	
4.1 Karakterisasi Patchouli Alkohol dengan FTIR dan KG-SM	21
4.2 Karakterisasi Produk Hasil Eterifikasi Patchouli Alkohol dengan BF_3 dalam Metanol 10%	23
4.3 Karakterisasi Produk Hasil Eterifikasi Patchouli Alkohol dengan BF_3 dalam Metanol-etanol 10%	29
4.4 Karakterisasi Produk Hasil Eterifikasi Patchouli Alkohol dengan BF_3 dalam Metanol-isopropanol 10%	35
4.5 Pengaruh Metode Sintesis terhadap Jumlah Produk	40
BAB V PENUTUP	
5.1 Kesimpulan	47
5.2 Saran	47
DAFTAR PUSTAKA	49
LAMPIRAN	57

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	: Struktur patchouli alkohol	7
Gambar 2.2	: Reaksi pembentukan dietil eter	8
Gambar 2.3	: Mekanisme pembentukan eter	8
Gambar 2.4	: Reaksi pembentukan MTBE	8
Gambar 2.5	: Reaksi penggunaan BF_3 dalam metanol sebagai agen pemetilasi senyawa organik	9
Gambar 2.6	: Mekanisme polimerisasi kationik dengan BF_3	10
Gambar 2.7	: Nilai pKa senyawa alkohol	11
Gambar 2.8	: Reaksi eterifikasi n-heksanol dengan aril iodida menggunakan <i>microwave</i>	12
Gambar 2.9	: Spektra IR metil propil eter	13
Gambar 2.10	: Spektra massa metil propil eter	14
Gambar 4.1	: Spektra IR patchouli alkohol	21
Gambar 4.2	: Kromatogram patchouli alkohol	22
Gambar 4.3	: Spektra massa puncak 2 dengan waktu retensi 32.166 menit	22
Gambar 4.4	: Struktur dari base peak puncak kedua	22
Gambar 4.5	: Spektra massa standar patchouli alkohol	23
Gambar 4.6	: Spektrum IR produk hasil eterifikasi patchouli alkohol dengan BF_3 dalam metanol	24
Gambar 4.7	: Kromatogram produk hasil eterifikasi patchouli alkohol dengan BF_3 -metanol menggunakan metode refluks 24 jam	26
Gambar 4.8	: Spektra massa puncak kedua dengan waktu retensi 11.993 menit	26
Gambar 4.9	: Kromatogram produk hasil eterifikasi patchouli alkohol dengan BF_3 -metanol menggunakan metode <i>microwave</i>	26
Gambar 4.10	: Spektra massa puncak ketiga dengan waktu retensi 23.096 menit	27
Gambar 4.11	: Kromatogram patchouli metil eter dengan metode refluks 30 menit	27

Gambar 4.12	: Spektra massa puncak kelima dengan waktu retensi 20.005 menit	27
Gambar 4.13	: Struktur base peak puncak kedua dari spektra massa produk metode refluks 24 jam	28
Gambar 4.14	: Struktur base peak puncak ketiga dari spektra massa produk metode <i>microwave</i> dan refluks 30 menit	29
Gambar 4.15	: Spektrum IR produk hasil eterifikasi patchouli alkohol dengan BF_3 dalam metanol-etanol	29
Gambar 4.16	: Kromatogram produk hasil eterifikasi patchouli alkohol dengan BF_3 -metanol/etanol metode refluks 24 jam	31
Gambar 4.17	: Spektra massa puncak ke-8 dengan waktu retensi 32.426 menit	32
Gambar 4.18	: Kromatogram produk hasil eterifikasi patchouli alkohol dengan BF_3 -metanol/etanol menggunakan metode <i>microwave</i>	32
Gambar 4.19	: Spektra massa puncak keempat dengan waktu retensi 31.861 menit	32
Gambar 4.20	: Kromatogram produk hasil eterifikasi patchouli alkohol dengan BF_3 -metanol/etanol metode refluks 30 menit	33
Gambar 4.21	: Spektra massa puncak keenam dengan waktu retensi 20.056 menit	33
Gambar 4.22	: Struktur base peak puncak ke-8 dari spektra massa produk metode refluks 24 jam	34
Gambar 4.23	: Struktur base peak puncak keempat dari spektra massa produk metode <i>microwave</i>	34
Gambar 4.24	: Struktur base peak puncak keempat dari spektra massa produk metode refluks 30 menit	34
Gambar 4.25	: Spektrum IR produk hasil eterifikasi patchouli alkohol dengan BF_3 dalam metanol-isopropanol	35

Gambar 4.26	: Kromatogram produk hasil eterifikasi patchouli alkohol dengan BF_3 -metanol/isopropanol metode refluks 24 jam	37
Gambar 4.27	: Spektra massa puncak kelima dengan waktu retensi 32.082 menit	37
Gambar 4.28	: Kromatogram produk hasil eterifikasi patchouli alkohol dengan BF_3 -metanol/isopropanol metode <i>microwave</i>	38
Gambar 4.29	: Spektra massa puncak pertama dengan waktu retensi 25.138 menit	38
Gambar 4.30	: Kromatogram produk hasil eterifikasi patchouli alkohol dengan BF_3 -metanol/isopropanol metode refluks 30 menit	38
Gambar 4.31	: Struktur base peak puncak kelima dari spektra massa produk metode refluks 24 jam	39
Gambar 4.32	: Struktur base peak puncak pertama dari spektra massa produk metode <i>microwave</i>	39
Gambar 4.33	: Spektra IR senyawa metil-tercier butil eter	40
Gambar 4.34	: Struktur senyawa produk	40
Gambar 4.35	: Struktur senyawa patchoulene yang terbentuk	43

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	: Persyaratan kualitas minyak nilam SNI 06-2385-2006	6
Tabel 4.1	: Tabulasi bilangan gelombang dan gugus fungsi	21
Tabel 4.2	: Tabulasi bilangan gelombang dan gugus fungsi	25
Tabel 4.3	: Tabulasi data massa per muatan (m/z) senyawa target yang terdeteksi pada kromatogram produk dari beberapa metode	28
Tabel 4.4	: Tabulasi bilangan gelombang dan gugus fungsi	30
Tabel 4.5	: Tabulasi data massa per muatan (m/z) senyawa target yang terdeteksi pada kromatogram produk dari berbagai metode	33
Tabel 4.6	: Tabulasi bilangan gelombang dan gugus fungsi	36
Tabel 4.7	: Tabulasi data massa per muatan (m/z) senyawa target yang terdeteksi pada kromatogram produk dari metode refluks 24 jam dan <i>microwave</i>	39
Tabel 4.8	: Tabel tabulasi rendemen produk	41
Tabel 4.9	: Tabel tabulasi % <i>yield</i> produk eter yang terbentuk	41

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran A. Diagram Alir Penelitian	57
A.1 Skema Kerja Penelitian	57
A.2 Diagram Alir Reaksi	58
Lampiran B. Perhitungan	59
B.1 Patchouli alkohol yang digunakan dalam proses eterifikasi	59
B.2 Pembuatan larutan BF_3 dalam alkohol	59
B.2.1 Pengenceran larutan BF_3 dalam metanol 20 % menjadi BF_3 dalam metanol 10 %	59
B.2.2 Perhitungan volume BF_3 -alkohol 10%	59
B.3 Perhitungan Rendemen	59
B.3.1 Produk hasil eterifikasi patchouli alkohol dengan BF_3 -metanol	59
B.3.2 Produk hasil eterifikasi patchouli alkohol dengan BF_3 -metanol/etanol	60
B.3.3 Produk hasil eterifikasi patchouli alkohol dengan BF_3 -metanol/isopropanol	61
B.3.4 Produk hasil eterifikasi patchouli alkohol dengan BF_3 -metanol menggunakan metode refluks 30 menit	61
B.3.5 Produk hasil eterifikasi patchouli alkohol dengan BF_3 -metanol/etanol menggunakan metode refluks 30 menit	61
B.3.6 Produk hasil eterifikasi patchouli alkohol dengan BF_3 -metanol/isopropanol menggunakan metode refluks 30 menit	62
B.4 Yield Produk Eter	62
B.4.1 Produk hasil eterifikasi patchouli alkohol dengan BF_3 -metanol	62
B.4.2 Produk hasil eterifikasi patchouli alkohol dengan BF_3 -metanol/etanol	63
B.4.3 Produk hasil eterifikasi patchouli alkohol dengan BF_3 -metanol/isopropanol	64
B.5 Yield Produk Patchoulene	65
B.5.1 BF_3 dalam metanol	65
B.5.2 BF_3 dalam metanol-etanol	66

B.5.3 BF ₃ dalam metanol-isopropanol	67
Lampiran C. Data Hasil KG-SM	68
C.1 Data Spektra Massa Senyawa Patchoulil Metil Eter	68
C.1.1 Reaktan BF ₃ dalam metanol/etanol metode <i>microwave</i>	68
C.1.2 Reaktan BF ₃ dalam metanol/isopropanol metode <i>microwave</i>	68
C.2 Data Spektra Massa Produk Patchoulene	69
C.2.1 Produk Eterifikasi dengan BF ₃ /metanol Metode Refluks 24 jam	69
C.2.2 Produk Eterifikasi dengan BF ₃ /metanol Metode <i>Microwave</i>	69
C.2.3 Produk Eterifikasi dengan BF ₃ /metanol Metode Refluks 30 menit	69
C.2.4 Produk Eterifikasi dengan BF ₃ /metanol-etanol Metode Refluks 24 jam	70
C.2.5 Produk Eterifikasi dengan BF ₃ /metanol-etanol Metode <i>Microwave</i>	70
C.2.6 Produk Eterifikasi dengan BF ₃ /metanol-etanol Metode Refluks 30 menit	71
C.2.7 Produk Eterifikasi dengan BF ₃ /metanol-etanol Metode Refluks 24 jam	71
C.2.8 Produk Eterifikasi dengan BF ₃ /metanol-etanol Metode Refluks 30 menit	72
Lampiran D. Data Spektra IR	72
D.1 Spektra IR Patchouli Alkohol	72
D.2 Spektra IR Produk Eterifikasi dengan BF ₃ /metanol Metode Refluks 24 jam	73
D.3 Spektra IR Produk Eterifikasi dengan BF ₃ /metanol Metode <i>Microwave</i>	73
D.4 Spektra IR Produk Eterifikasi dengan BF ₃ /metanol Metode Refluks 30 menit	74
D.5 Spektra IR Produk Eterifikasi dengan BF ₃ /metanol-etanol Metode Refluks 24 jam	74

D.6 Spektra IR Produk Eterifikasi dengan BF ₃ /metanol-etanol Metode <i>Microwave</i>	75
D.7 Spektra IR Produk Eterifikasi dengan BF ₃ /metanol-etanol Metode Refluks 30 menit	75
D.8 Spektra IR Produk Eterifikasi dengan BF ₃ /metanol-isopropanol Metode Refluks 24 jam	76
D.9 Spektra IR Produk Eterifikasi dengan BF ₃ /metanol-isopropanol Metode <i>Microwave</i>	76
D.10 Spektra IR Produk Eterifikasi dengan BF ₃ /metanol-isopropanol Metode Refluks 30 menit`	77
Lampiran E. Mekanisme Reaksi	77
E.1 Mekanisme Reaksi Pembentukan Patchoulil Metil Eter	77
E.2 Mekanisme Reaksi Pembentukan Patchoulil Etil Eter	78
E.3 Mekanisme Reaksi Pembentukan Patchoulil Isopropil Eter	79
E.4 Mekanisme Pembentukan Patchoulene	80
Lampiran F. Pola Fragmentasi	81
F.1 Pola Fragmentasi Patchouli Alkohol	81
F.2 Pola Fragmentasi Patchoulil Metil Eter	82
F.3 Pola Fragmentasi Patchoulil Etil Eter	83
F.4 Pola Fragmentasi Patchoulil Isopropil Eter	83
Lampiran G. Dokumentasi Kegiatan	84

DAFTAR ISTILAH DAN LAMBANG

Simbol/singkatan	Keterangan
°C	Derajat Celsius
mL	Milliliter
Mr	Massa molekul relatif
TIC	<i>Total Ionic Chromatogram</i>
SI	<i>Similarity Indeks</i>
m/z	Massa per rasio muatan
V	Volume
%T	Persen transmitansi
%	Persen
M	Massa
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared</i>
KG-SM	Kromatografi Gas-Spektrometri
	Massa
NIST	<i>The National Institute of Standards and Technology</i>



BAB I PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Polusi udara yang telah terjadi selama ini sebagian besar disebabkan oleh adanya kendaraan bermotor yang digunakan sebagai sarana transportasi, yang pada akhirnya berdampak pula pada peningkatan kebutuhan akan bahan bakar sebagai sumber energi bagi mesin. Emisi gas buang kendaraan bermotor telah menjadi penyumbang pencemaran udara terbesar di Indonesia yakni sebesar 85 % [1]. Bahan bakar minyak yang biasa digunakan pada kendaraan terdiri dari beberapa macam, perbedaannya ditunjukkan dari nilai oktan yang dapat memberikan dampak ke lingkungan sebagai akibat proses pembakarannya.

Angka oktan memiliki pengaruh penting dalam kinerja mesin kendaraan tergantung pada mesin yang digunakan. Semakin tinggi angka oktan dapat mengurangi terjadinya detonasi (*knocking*). Dengan berkurangnya intensitas terjadinya detonasi, maka menyebabkan pemakaian bahan bakar menjadi lebih hemat [2]. Angka oktan suatu bahan bakar dapat dinaikkan dengan cara menambahkan suatu zat aditif seperti metil tert-butil eter (MTBE) [3]. Namun, penambahan MTBE ini memiliki dampak buruk bagi lingkungan sehingga penggunaannya perlu dihindari [4].

Angka oktan suatu bahan bakar dapat meningkat dengan adanya atom C-tercier [5] dan bertambahnya metil [6, 7]. Metil tert-butil eter (MTBE) merupakan senyawa golongan eter yang memiliki atom C-tercier yang mengikat gugus metoksi ($-\text{OCH}_3$) [3]. Patchouli alkohol merupakan komponen terbesar yang terkandung di dalam minyak nilam. Minyak nilam merupakan komoditas ekspor minyak atsiri di Indonesia [8]. Berdasarkan strukturnya, patchouli alkohol juga memiliki atom C-tercier yang mengikat gugus hidroksil ($-\text{OH}$) dan memiliki empat buah metil ($-\text{CH}_3$) [9].

Pergantian atom H pada gugus hidroksil ($-\text{OH}$) dengan gugus alkil seperti metil, etil atau isopropil yang berasal dari alkohol melalui reaksi eterifikasi dapat menyebabkan terbentuknya senyawa seperti MTBE sehingga dapat digunakan pula sebagai zat aditif bahan bakar. Hal ini merupakan usaha dari proses derivatisasi komponen minyak nilam. Reaksi eterifikasi dengan mereaksikan dua

buah alkohol biasanya menggunakan katalis asam. Salah satu katalis yang dapat digunakan adalah BF_3 yang merupakan asam lewis. BF_3 sering ditemui dalam bentuk kompleksnya dengan metanol. BF_3 dalam metanol seringkali digunakan sebagai agen pemetilasi senyawa-senyawa organik [10].

Senyawa eter dapat disintesis dari alkohol baik alkohol primer, sekunder, maupun tersier. Alkohol sebagai reaktan dengan jumlah atom C yang lebih sedikit mempunyai reaktivitas yang lebih tinggi dibandingkan alkohol dengan jumlah atom C yang lebih banyak [11]. Dengan demikian, dapat disimpulkan bahwa metanol lebih reaktif dibandingkan etanol dan seterusnya.

Penelitian terkait derivatisasi patchouli alkohol telah dilakukan oleh Bulan pada tahun 2004 [12], dimana patchouli alkohol di derivatisasi menjadi patchouli asetat melalui reaksi esterifikasi dengan metode refluks selama 6 jam. Metode refluks membutuhkan waktu reaksi yang sangat lama dan energi yang dihasilkan cukup rendah. Sehingga dikembangkan suatu metode sintesis yang lebih sederhana dan efisien yakni salah satunya dengan menggunakan *microwave*. Energi *microwave* dengan frekuensi sebesar 2,45 GHz memiliki pengaruh yang sangat signifikan terhadap proses sintesis senyawa kimia yakni dapat mengurangi waktu sintesis, meningkatkan kualitas hasil sintesis, dan dapat mengurangi biaya operasi [13].

Berdasarkan uraian diatas, menarik untuk dilakukan derivatisasi patchouli alkohol melalui reaksi eterifikasi untuk membentuk senyawa patchoulil metil eter, patchoulil etil eter, dan patchoulil isopropil eter yang merupakan senyawa mirip MTBE yang dapat meningkatkan angka oktan pada bahan bakar. Produk senyawa turunan patchouli alkohol dapat diamati melalui metode refluks dan dengan bantuan *microwave*.

1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang diatas, dapat dirumuskan beberapa masalah sebagai berikut:

1. Apakah dapat terbentuk senyawa patchoulil metil eter, patchoulil etil eter, dan patchoulil isopropil eter dari proses eterifikasi patchouli alkohol menggunakan reaktan BF_3 dalam metanol, BF_3 dalam metanol-etanol, dan BF_3 dalam metanol-isopropanol ?

2. Bagaimana keefektifan pembentukan senyawa eter antara menggunakan metode refluks dan dengan bantuan *microwave* ?
3. Bagaimana pengaruh waktu reaksi pada metode refluks terhadap pembentukan senyawa eter ?

1.3 Batasan Masalah

Berdasarkan rumusan masalah diatas, batasan masalah yang dapat diambil adalah

1. Perbandingan mol patchouli alkohol dengan reaktan BF_3 dalam alkohol adalah (1:1).
2. Waktu yang digunakan untuk mereaksikan dengan metode refluks adalah 24 jam dan 30 menit dengan temperatur 138-140 °C sedangkan dengan bantuan *microwave* adalah 30 menit dengan temperatur 140 °C.

1.4 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah

1. Mensintesis senyawa patchoulil metil eter, patchoulil etil eter, dan patchoulil isopropil eter dari proses eterifikasi patchouli alkohol menggunakan reaktan BF_3 dalam metanol, BF_3 dalam metanol-etanol, dan BF_3 dalam metanol-isopropanol.
2. Membandingkan keefektifan pembentukan senyawa eter dari proses eterifikasi patchouli alkohol antara menggunakan metode refluks dan dengan bantuan *microwave*.
3. Membandingkan pengaruh waktu reaksi pada metode refluks terhadap pembentukan senyawa eter.

1.5 Manfaat Penelitian

Penelitian ini diharapkan dapat bermanfaat dalam memberikan informasi mengenai proses pembuatan senyawa eter dari patchouli alkohol dengan metode dan reaktan yang berbeda serta dapat diaplikasikan sebagai senyawa aditif untuk menaikkan angka oktan pada Bahan Bakar Minyak (BBM).



BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Tanaman Nilam

Indonesia merupakan sentrum asal tanaman nilam dimana ditemukan tiga tipe tanaman nilam yakni nilam jawa (*Pogostemon hortensis* Backer), nilam kembang (*Pogostemon heyneanus* Benth.), dan nilam aceh (*Pogostemon cablin* Benth.). Di Indonesia, jenis nilam yang banyak ditemukan adalah nilam aceh (*Pogostemon patchouli* sin. *P. mentha* sin *P. cablin*). Nilam jenis ini memiliki potensi kandungan minyak yang tinggi yakni sekitar 2,5%-5%. Nilam jawa dan nilam sabun (*P. hortensis*) memiliki kandungan minyak rendah, masing-masing sekitar 0,5%-1,5% [14].

Minyak nilam merupakan minyak esensial yang diperoleh dari proses isolasi menggunakan penyulingan uap daun muda tanaman nilam yang digunakan secara komersial di industri parfum, kosmetik, dan farmasi. Selain itu, minyak nilam memiliki manfaat dalam bidang kesehatan yakni sebagai antidepresan, antiphlogistik, antiseptik, afrodisiak, zat fungisida dan zat tonik [13].

Minyak nilam memiliki aroma seperti kayu atau tanah dengan karakteristik menyengat dan tajam. Sebagai aromaterapi, minyak nilam berfungsi untuk menenangkan kondisi badan dari kelelahan dan ketegangan [15]. Minyak nilam bersifat fiksatif terhadap bahan pewangi lain, sehingga dapat mengikat bau wangi dan mencegah penguapan zat pewangi tersebut sehingga bau wanginya tidak cepat hilang. Selain itu, minyak nilam juga membentuk bau yang khas dalam suatu campuran [16].

Minyak nilam terdiri dari beberapa komponen penyusun yakni 37.8% patchouli alkohol, 14.7 % δ -guaien, 3.2 % β -patchoulen, 2.8 % β -kariofilen, 13.4% α -guaien, 7.5% scychellen, 0.7% β -elemen, 2.4% pogoston, 1.2% δ -cadin, 8.0% α -patchoulen, dan 8.3% senyawa lain [17]. Berdasarkan data tersebut, dapat diketahui bahwa komponen terbesar dari minyak nilam adalah patchouli alkohol dimana patchouli alkohol merupakan prasyarat SNI minyak nilam.

Minyak nilam memiliki standar mutu untuk penentuan harga dipasaran. Setiap negara penghasil dan pengekspor minyak nilam menentukan standar mutunya sendiri sehingga standar mutu minyak

nilam belum seragam untuk seluruh dunia. Adapun persyaratan kualitas minyak nilam menurut SNI adalah [17]:

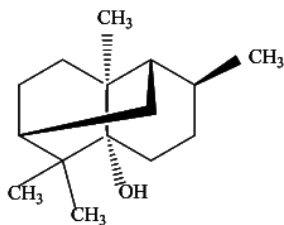
Tabel 2.1: Persyaratan kualitas minyak nilam SNI 06-2385-2006.

Tipe uji	Kondisi
Warna	Terang kuning-coklat kemerahan
Berat jenis 25°C	0,950-0,975
Indeks bias(n_{D20})	1,507-1,515
Kelarutan dalam etanol 90% pada suhu 20°C±3°C	Solusi diaphanous atau opalescence ringan dengan rasio volume 1:10
Nomor asam	Maks. 8
Nomor ester	Maks. 20
Rotasi optic	(-) 48° - (-) 65°
Patchouli Alkohol (C ₁₅ H ₂₆ O)	Min. 30%
Alpha copaene (C ₁₅ H ₂₀)	Maks. 0,5%
Kandungan besi (Fe)	Maks. 25 mg/kg

2.2 Patchouli Alkohol

Kandungan terbesar dalam minyak nilam adalah patchouli alkohol yang digunakan sebagai indikator untuk mengetahui kualitas dari minyak nilam. Patchouli alkohol merupakan senyawa golongan sesquiterpen tersiklik yang memiliki bau khas nilam. Saat ini, patchouli alkohol sudah banyak digunakan dalam industri parfum [9].

Patchouli alkohol disebut juga sebagai patchouli camphor dengan rumus molekul C₁₅H₂₆O atau oktahidro-4,8a,9,9-tetrametil-1,6-metanoftalein dan mempunyai berat molekul sebesar 222,36 gram/mol yang bersifat tidak larut dalam air namun larut dalam alkohol, eter, atau pelarut organik lainnya [12]. Patchouli alkohol mempunyai titik didih 140 °C pada tekanan 8 cmHg. Kristal yang terbentuk mempunyai titik lebur 56 °C. Adapun struktur dari patchouli alkohol adalah sebagai berikut [9] :



Gambar 2.1: Struktur patchouli alkohol [9].

Isolasi patchouli alkohol pernah dilakukan oleh Ma'mun dan Maryadhi pada tahun 2008 [18] dengan menggunakan metode penyulingan vakum fraksinasi pada tekanan 0 cmHg dan temperatur 150-180 °C. Refluks rasio diatur 1:5 pada proses fraksinasi. Pada proses ini dihasilkan 11 buah fraksi dengan waktu retensi dan persentase patchouli alkohol yang berbeda-beda. Isolasi patchouli alkohol dengan metode penyulingan vakum fraksinasi ini memberikan hasil dengan konsentrasi tertinggi sebesar 91.5 %.

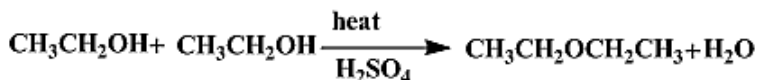
Derivatisasi patchouli alkohol pernah dilakukan oleh Bulan pada tahun 2004 [12] melalui reaksi esterifikasi menggunakan asam asetat glasial dan dengan bantuan katalis asam sulfat. Campuran direfluks selama 6 jam pada temperatur 100-110 °C menghasilkan senyawa patchouli asetat sebesar 1,99 gram atau sekitar 75.38 % dari 2,22 gram (0.01 mol) patchouli alkohol.

2.3 Reaksi Eterifikasi

Reaksi eterifikasi atau reaksi pembentukan senyawa eter banyak dibuat dari dehidrasi alkohol. Pembentukan senyawa eter dengan dehidrasi alkohol merupakan contoh dari substitusi nukleofilik dimana alkohol memainkan dua peran yakni alkohol yang terprotonasi merupakan substrat dan molekul alkohol kedua merupakan nukleofil. Dalam proses pembuatan eter diperlukan temperatur yang relatif rendah sekitar 140 °C karena apabila temperatur reaksi terlalu tinggi sekitar 170 °C dapat menyebabkan terbentuknya senyawa alkena. Dehidrasi dari alkohol tersier dapat mempermudah terbentuknya senyawa alkena [19].

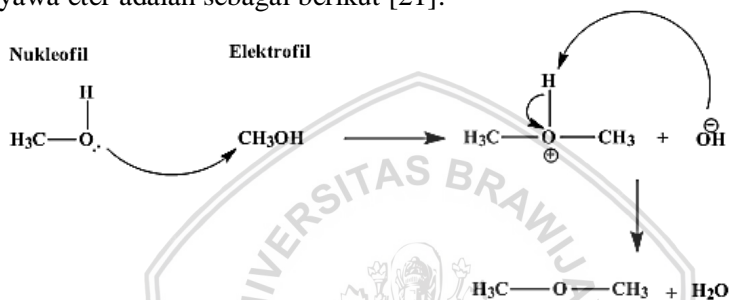
Dietil eter dapat dibuat dengan mengeliminasi air diantara dua molekul etanol. Asam sulfat digunakan untuk melepaskan air

dan temperatur yang digunakan dalam reaksi ini adalah 140 °C. Reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut [20]:



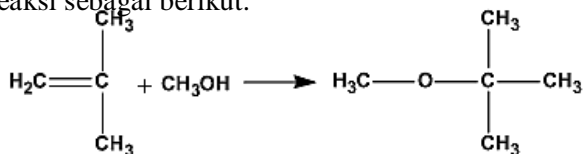
Gambar 2.2: Reaksi pembentukan dietil eter [20].

Pembentukan eter dari alkohol melibatkan spesi nukleofilik dan elektrofilik. Mekanisme yang terjadi dalam proses pembentukan senyawa eter adalah sebagai berikut [21]:



Gambar 2.3: Mekanisme pembentukan eter [21].

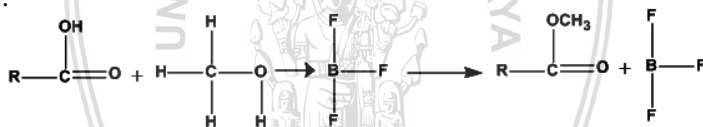
Senyawa eter dapat digunakan sebagai bahan aditif untuk menaikkan angka oktan pada bahan bakar. Salah satunya adalah metil-tercier butil eter (MTBE). MTBE telah digunakan dalam bensin pada tingkat rendah sebagai penambah angka oktan. MTBE merupakan zat aditif yang digunakan sebagai *oxygenate* untuk meningkatkan angka oktan bensin. Oksigen dapat membantu bensin terbakar lebih sempurna dan mengurangi emisi knalpot yang berbahaya dari kendaraan bermotor. Namun senyawa ini mungkin bersifat karsinogen bagi hewan dan manusia apabila terkontaminasi dalam air minum [22]. MTBE diperoleh dari reaksi isobutena dan metanol dengan adanya katalis asam seperti resin penukar ion [23] dengan reaksi sebagai berikut:



Gambar 2.4: Reaksi pembentukan MTBE [23].

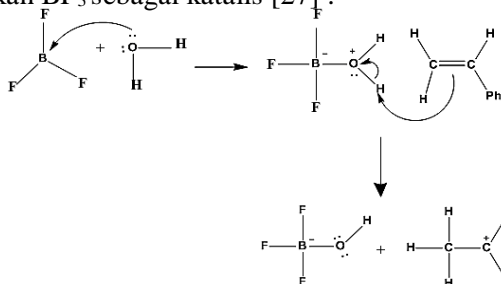
Angka oktan suatu bahan bakar dipengaruhi oleh struktur dari suatu senyawa. Semakin panjang rantai dari suatu hidrokarbon, maka dapat mengurangi nilai oktan. Selain itu, angka oktan juga dapat meningkat dengan adanya atom karbon tersier atau quartener [5] dan dengan bertambahnya jumlah metil [6, 7]. Adapun urutan berdasarkan nilai oktan yang dimiliki adalah alkana rantai lurus < alkana rantai bercabang < sikloalkana < olefin < senyawa aromatik [19, 24].

Pembentukan senyawa eter dari patchouli alkohol yang merupakan senyawa dengan atom C-tercier dapat dilakukan dengan metode dan katalis tertentu. Salah satu katalis yang dapat digunakan dalam proses eterifikasi adalah BF_3 yang merupakan asam lewis. Boron dalam BF_3 adalah miskin elektron dan memiliki orbital kosong sehingga dapat menerima pasangan elektron [25]. BF_3 -metanol seringkali digunakan sebagai agen pemetilasi untuk senyawa-senyawa organik [10] sehingga dapat pula digunakan dalam proses eterifikasi patchouli alkohol. Adapun reaksi yang terjadi pada saat BF_3 dalam metanol digunakan sebagai agen pemetilasi adalah [10]:

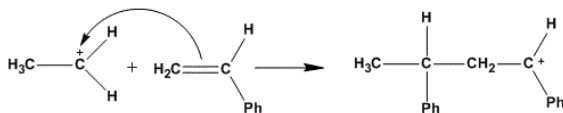


Gambar 2.5: Reaksi penggunaan BF_3 dalam metanol sebagai agen pemetilasi senyawa organik [10].

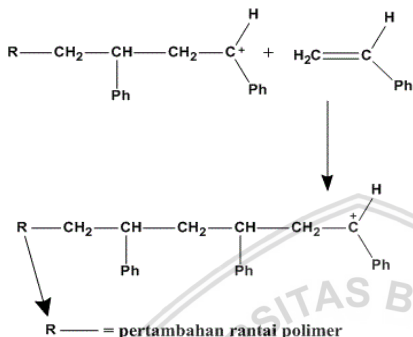
BF_3 merupakan katalis Friedel-Craft yang memerlukan kokatalis untuk lebih mengaktifkan kerjanya sebagai katalis. Kokatalis merupakan bahan yang dapat menyumbangkan proton misalnya air [26]. Berikut adalah reaksi polimerisasi kationik menggunakan BF_3 sebagai katalis [27] :



Langkah perpanjangan rantai pertama



Tahap polimerisasi selanjutnya



Gambar 2.6: Mekanisme polimerisasi kationik dengan BF_3 [27].

Senyawa eter dapat disintesis dari alkohol baik alkohol primer, sekunder, maupun tersier dengan reaksi substitusi nukleofilik. Penelitian terkait reaktivitas alkohol sebagai reaktan telah dilakukan oleh Osatiashtiani, dkk pada tahun 2016 [11] dimana alkohol dengan jumlah atom C yang lebih sedikit mempunyai reaktivitas yang lebih tinggi dibandingkan alkohol dengan jumlah atom C yang lebih banyak. Metanol bersifat tiga kali lebih reaktif dibandingkan etanol dalam proses esterifikasi asam propanoat. Perpanjangan rantai alkil pada alkohol dapat menurunkan laju esterifikasi.

Alkohol merupakan molekul asam lemah yang tidak mudah terprotonasi menjadi ion alkoksida. Semakin banyak atom karbon dan hidrogen yang ditambahkan ke kerangka karbon dapat menyebabkan alkohol menjadi kurang asam atau semakin sulit melepaskan hidrogen (H). Kereaktifan alkohol ini dapat diamati dari nilai pKa. Semakin besar nilai pKa maka semakin sulit melepas hidrogen (H) [25].

	CH_3OH	H_2O	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{H} \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \text{C} - \text{OH} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$
pKa	15.5	15.7	16	17	18

Gambar 2.7: Nilai pKa senyawa alkohol [25]

Sintesis senyawa eter pernah dilakukan oleh Aziz, dkk pada tahun 2015 [28] dengan mereaksi δ -guaien yang merupakan komponen minyak nilam dengan metanol dan katalis $\text{FeCl}_3/\text{p-TsOH}$ dengan metode refluks selama 24 jam pada suhu 80°C . Hasil yang diperoleh adalah senyawa metil δ -guaienil eter dengan rendemen sebesar 1,25 % dari KG-SM.

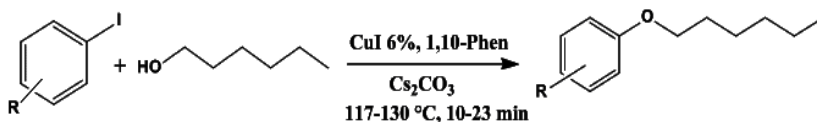
2.4 Perkembangan Metode Sintesis

Reaksi suatu senyawa organik pada umumnya memerlukan proses pemanasan. Reaksi organik berlangsung lebih cepat pada suhu yang lebih tinggi dan lebih lambat pada suhu yang lebih rendah. Metode refluks melibatkan proses pemanasan yang dilakukan dengan memanaskan pelarut didalam labu alas bulat hingga mencapai titik didihnya. Namun metode ini kurang efisien untuk proses sintesis karena memerlukan waktu yang cukup lama dan energi yang lebih banyak [13]. Beberapa tahun terakhir telah dikembangkan beberapa metode sintesis suatu senyawa organik yang lebih cepat dan efisien yakni dengan bantuan *microwave*. Reaksi senyawa organik dengan bantuan *microwave* memanfaatkan radiasi gelombang mikro yang dalam spektrum elektromagnetik berada diantara frekuensi gelombang inframerah dan gelombang radio.

Pemanasan dengan *microwave* memanfaatkan gelombang elektromagnetik pada panjang gelombang antara 1 cm hingga 1 m pada frekuensi antara 300 hingga 300.000 MHz [29]. Keuntungan dari reaksi senyawa organik menggunakan bantuan *microwave* adalah pemanasan seragam terjadi diseluruh material, menghemat waktu reaksi sehingga lebih cepat, efisiensi pemanasan yang tinggi, meningkatkan reproduktifitas dan kemurnian produk akhir, dan dapat menghemat biaya operasi [29].

Penelitian mengenai sintesis eter menggunakan *microwave* telah dilakukan oleh Rukmini dan Taylor pada tahun 2009 [30]

dengan cara mereaksikan n-heksanol dengan berbagai macam aril iodida menggunakan bantuan katalis CuI dan 1,10-fenantrolin untuk mengkonversi alkohol menjadi aril eter. Variasi temperatur yang digunakan adalah 117-130 °C dan variasi waktu yang digunakan adalah 10-23 menit. Hasil yang diperoleh mengandung rendemen sebesar 45-89 %. Reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut:



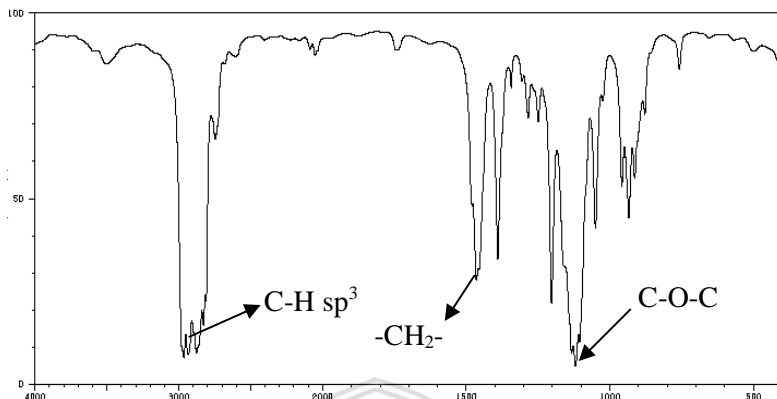
Gambar 2.8: Reaksi eterifikasi n-heksanol dengan aril iodida menggunakan *microwave* [30].

2.5 Metode Penentuan Karakter Senyawa Eter

2.5.1 Karakterisasi Senyawa Eter dengan Spektrofotometri Infra Merah

Spektrofotometri infra merah menggunakan energi dari gelombang elektromagnetik infra merah untuk mengukur interaksi molekul pada panjang gelombang 0.78 sampai 1000 μm . Interaksi molekul ini berupa banyaknya sinar yang ditransmisikan, diserap, atau dipantulkan oleh sampel [31]. Senyawa eter yang dikarakterisasi dengan FTIR akan timbul serapan gugus fungsi C-O-C pada bilangan gelombang 1000-1300 cm^{-1} dengan intensitas kuat [32].

Salah satu contoh dari senyawa eter adalah metil propil eter yang memiliki serapan C-O-C pada bilangan gelombang 1084 cm^{-1} dengan intensitas kuat, kemudian terdapat serapan C-H sp^3 pada bilangan gelombang 2964-2877 cm^{-1} dan terdapat serapan CH_2 pada bilangan gelombang 1466 cm^{-1} . Berikut adalah profil spektra IR dari metil propil eter [33]:

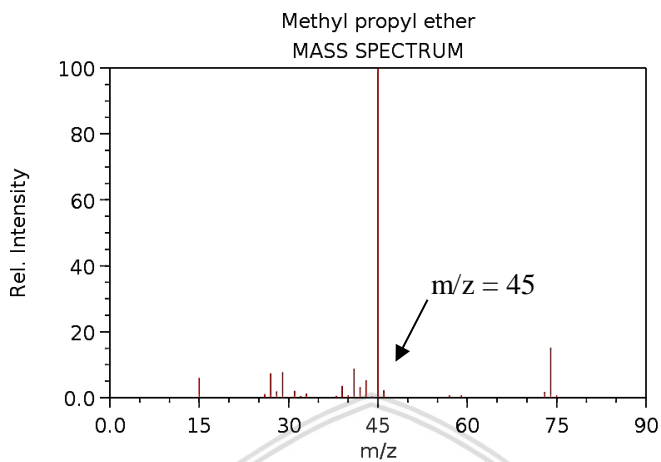


Gambar 2.9: Spektra IR metil propil eter [33]

2.5.2 Karakterisasi Senyawa Eter dengan Kromatografi Gas Spektrometer

Kromatografi Gas Spektrometri Massa (KG-SM/GC-MS) merupakan kombinasi dari dua teknik analisis mikro yakni kromatografi gas (KG) dan spektrometri massa (SM). Kromatografi gas mencakup pemisahan komponen dari suatu campuran dalam suatu waktu dan spektrometri massa memberikan informasi yang dapat membantu proses identifikasi struktur dari setiap komponen yang terkandung dalam suatu campuran. Kombinasi dari dua teknik ini memiliki beberapa keunggulan yakni pertama, penggunaan teknik ini dapat memisahkan komponen campuran kompleks sehingga dapat diperoleh spektrum massa tiap komponen untuk tujuan analisis kualitatif dan yang kedua adalah sekaligus memberikan informasi kuantitatif dari tiap komponen tersebut [34]. Spektra massa yang dihasilkan berupa spektra ion positif yang dipisahkan berdasarkan massa dan rasio muatan (m/z) [35].

Senyawa eter yang dikarakterisasi dengan KG-SM akan memiliki pola fragmentasi yang khas yakni muncul puncak dengan $m/z = 45$. Puncak ini menandakan lepasnya gugus alkil (rantai terpendek) yang terikat pada atom O dan membentuk ion oksonium ($\text{CH}_3\text{-O}^+=\text{CH}_2$) [34]. Berikut adalah profil spektra massa senyawa metil propil eter [36]:



Gambar 2.10: Spektra massa metil propil eter [36].



BAB III METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Waktu dan Tempat Penelitian

Penelitian dilaksanakan selama bulan 4 bulan, yaitu dimulai bulan Februari 2018 hingga Mei 2018. Penelitian ini dilaksanakan di Laboratorium Kimia Organik dan Laboratorium Instrumen Jurusan Kimia Universitas Brawijaya.

3.2 Alat Penelitian

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah gelas ukur 10 mL, pipet ukur 10 mL, erlenmeyer 250 mL, *beaker glass* 100 mL, gelas arloji, corong gelas, pipet tetes, bola hisap, labu alas bulat, labu alas datar, batang pengaduk, kondensor, spatula besi, botol sampel kaca, botol vial, klem, statif, seperangkat alat refluks, kertas saring, *aluminium foil*, *plastic wrap*, kertas pH, corong pisah, *heating mantle*, *rotary evaporator* IKA RV 10 digital, *microwave* LG MH6343BAK *with Quartz Heater Technology* dengan daya 1000W dan oven.

Instrumentasi yang digunakan adalah neraca analitik-BSA224S-CW, Spektrometer FTIR (8400S SHIMADZU), dan Kromatografi Gas-Spektrometer Massa Shimadzu QP2010S.

3.3 Bahan Penelitian

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah kristal patchouli alkohol yang berasal dari Institut Atsiri Universitas Brawijaya, BF_3 dalam metanol 20%, etanol p.a, n-heksana p.a, isopropanol p.a, magnesium sulfat ($\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), batu didih, dan aquades.

3.4 Rancangan dan Tahapan Penelitian

Penelitian ini dilakukan berdasarkan rancangan acak kelompok yaitu kelompok refluks dan kelompok dengan bantuan *microwave* dengan tahapan sebagai berikut :

1. Karakterisasi patchouli alkohol dengan FTIR dan KG-SM
2. Proses eterifikasi patchouli alkohol dengan reaktan BF_3 dalam metanol menggunakan metode refluks dan dengan bantuan *microwave*

3. Proses eterifikasi patchouli alkohol dengan reaktan BF_3 dalam metanol-etanol menggunakan metode refluks dan dengan bantuan *microwave*
4. Proses eterifikasi patchouli alkohol dengan reaktan BF_3 dalam metanol-isopropanol dengan metode refluks dan dengan bantuan *microwave*
5. Karakterisasi hasil eterifikasi dengan FTIR dan KG-SM
6. Analisis data

3.5 Prosedur Kerja

3.5.1 Identifikasi Patchouli Alkohol dengan FTIR dan KG-SM

Patchouli alkohol ditimbang sebanyak 0,01 gram. Identifikasi gugus fungsi dilakukan dengan instrument FTIR yang dimulai dengan membuat *background*. Selanjutnya mencampurkan sampel patchouli alkohol dengan serbuk KBr dan dibuat *pellet*. Kemudian dimasukkan dalam ruang sampel. Identifikasi dilakukan dengan cara menembakkan sinar infra merah ke sampel sehingga menghasilkan spektra dengan intensitas tertentu pada bilangan gelombang $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$.

Adapun spesifikasi spektrofotometer infra merah yang digunakan yaitu :

Tipe alat	: Shimadzu 8400S
Interferometer	: Tipe Michelson
Sistem optik	: Sinar tunggal
Sumber inframerah	: Keramik globular
Medium sampel	: KBr

Patchouli alkohol yang telah dilarutkan dalam n-heksana dengan perbandingan 1:9 diinjeksikan sebanyak 0,05 μL menggunakan *syringe* pada instrument KG-SM Shimadzu QP2010S. Masing-masing puncak yang terdeteksi pada kromatogram akan dianalisis menggunakan spektra massa. Sehingga hasil akhir analisis diperoleh *Total Ionic Chromatogram* (TIC) dan spektra massa dari masing-masing komponen. Adapun spesifikasi alat KG-SM yang digunakan adalah :

Jenis kolom	: Kolom kapiler Retrex Rtx-5
Fasa diam	: 5% difenil atau 95% dimetil polisiloksan
Panjang kolom	: 30 meter

Temperatur oven kolom : 40 °C
Temperatur injeksi : 250 °C
Kecepatan aliran gas : 73.7 mL/menit
Gas pembawa : Helium

3.5.2 Proses Eterifikasi Patchouli Alkohol Menggunakan Metode Refluks

3.5.2.1 Menggunakan reaktan BF₃ dalam metanol

Patchouli alkohol ditimbang sebanyak 2,22 gram dan dilarutkan dalam 50 mL n-heksana p.a. Larutan dipindahkan kedalam labu alas bulat. Larutan BF₃ dalam metanol 20 % diambil sebanyak 50 mL dan diencerkan dengan metanol p.a hingga 100 mL. Kemudian larutan diambil sebanyak 7,7 mL dan dimasukkan ke dalam labu alas bulat. Larutan direfluks dengan variasi waktu 24 jam dan 30 menit pada temperatur 138-140 °C. Larutan dipindahkan kedalam corong pisah dan dicuci dengan aquades hingga pH 7. Lapisan air dan organik dipisahkan. Lapisan organik dikeringkan dengan magnesium sulfat anhidrat (MgSO₄) secukupnya dan dilakukan penyaringan menggunakan kertas saring. Larutan dipisahkan dengan *rotary evaporator* pada temperatur 57°C.

3.5.2.2 Menggunakan reaktan BF₃ dalam metanol-etanol

Patchouli alkohol di derivatisasi dengan cara yang sama seperti pada 3.5.2.1, namun proses pengenceran BF₃ dalam metanol 20 % diganti dengan larutan etanol p.a.

3.5.2.3 Menggunakan reaktan BF₃ dalam metanol-isopropanol

Patchouli alkohol di derivatisasi dengan cara yang sama seperti pada 3.5.2.1, namun proses pengenceran BF₃ dalam metanol 20 % diganti dengan larutan isopropanol p.a.

3.5.3 Proses Eterifikasi Patchouli Alkohol Menggunakan Bantuan Microwave

3.5.3.1 Menggunakan reaktan BF₃ dalam metanol

Patchouli alkohol ditimbang sebanyak 2,22 gram dan dilarutkan dalam 50 mL n-heksana p.a. Larutan dipindahkan kedalam labu alas datar. Larutan BF₃ dalam metanol 20 % diambil sebanyak 50 mL dan diencerkan dengan larutan metanol p.a hingga 100 mL.

repository.ub.ac.id

Kemudian larutan diambil sebanyak 7,7 mL dan dimasukkan ke dalam labu alas datar. Larutan direfluks dengan bantuan *microwave* selama 30 menit. Larutan dipindahkan ke dalam corong pisah dan dibilas dengan aquades hingga pH 7. Lapisan air dan organik dipisahkan. Lapisan organik dikeringkan dengan magnesium sulfat anhidrat (MgSO_4) secukupnya dan dilakukan penyaringan menggunakan kertas saring. Larutan dipekatkan dengan *rotary evaporator* pada temperatur 57°C.

3.5.3.2 Menggunakan reaktan BF_3 dalam metanol-etanol

Patchouli alkohol di derivatisasi dengan cara yang sama seperti pada 3.5.3.1, namun penggunaan proses pengenceran BF_3 dalam metanol 20 % diganti dengan larutan etanol p.a.

3.5.3.3 Menggunakan reaktan BF_3 dalam metanol-isopropanol

Patchouli alkohol di derivatisasi dengan cara yang sama seperti pada 3.5.3.1, namun proses pengenceran BF_3 dalam metanol 20 % diganti dengan larutan isopropanol p.a.

3.5.4 Karakterisasi Produk Hasil Eterifikasi

3.5.4.1 Karakterisasi dengan Spektrofotometri Infra Merah (FTIR)

Produk hasil eterifikasi berupa cairan yang diperkirakan senyawa eter diambil secukupnya, kemudian dioleskan pada NaCl *window*. NaCl *window* kemudian dimasukkan ke dalam spektrofotometer infra merah dengan spesifikasi sebagai berikut :

Tipe alat	: Shimadzu 8400S
Interferometer	: Tipe Michelson
Sistem optik	: Sinar tunggal
Sumber inframerah	: Keramik globular
Medium sampel	: NaCl <i>window</i>

3.5.4.2 Karakterisasi dengan Kromatografi Gas Spektrofotometri Massa (KG-MS)

Produk hasil eterifikasi diambil sebanyak 0,1 mL dan dilarutkan dalam 0,9 mL n-heksana. Kemudian sampel diinjeksikan sebanyak 0,05 μL menggunakan *syringe* pada instrumen KG-SM Shimadzu QP2010S. Masing-masing puncak yang terdeteksi pada

kromatogram akan dianalisis menggunakan spektra massa. Sehingga hasil akhir analisis diperoleh *Total Ionic Chromatogram* (TIC) dan spectra massa dari masing-masing komponen. Adapun spesifikasi alat KG-SM yang digunakan adalah :

Jenis kolom	: Kolom kapiler Retrex Rtx-5
Fasa diam	: 5% difenil atau 95% dimetil polisiloksan
Panjang kolom	: 30 meter
Temperatur oven kolom	: 40 °C
Temperatur injeksi	: 250 °C
Kecepatan aliran gas	: 61 mL/menit
Gas pembawa	: Helium

3.5.6 Analisis Data

Persen rendemen hasil eterifikasi patchouli alkohol dihitung dengan menggunakan rumus seperti ditunjukkan dalam persamaan (1) sedangkan untuk persen *yield* dihitung dengan menggunakan rumus seperti ditunjukkan dalam persamaan (2). Dalam persamaan (1), massa produk diperoleh dari hasil pengukuran langsung massa produk campuran berupa cairan kental yang diperoleh dari hasil sintesis. Sedangkan massa PA adalah massa dari kristal patchouli alkohol yang digunakan. Dalam persamaan (2), massa rendemen dan massa teoritis diperoleh dari hasil perhitungan dalam **Lampiran B.4**.

$$\% \text{ rendemen} = \frac{\text{massa produk}}{\text{massa PA}} \times 100\% \quad (1)$$

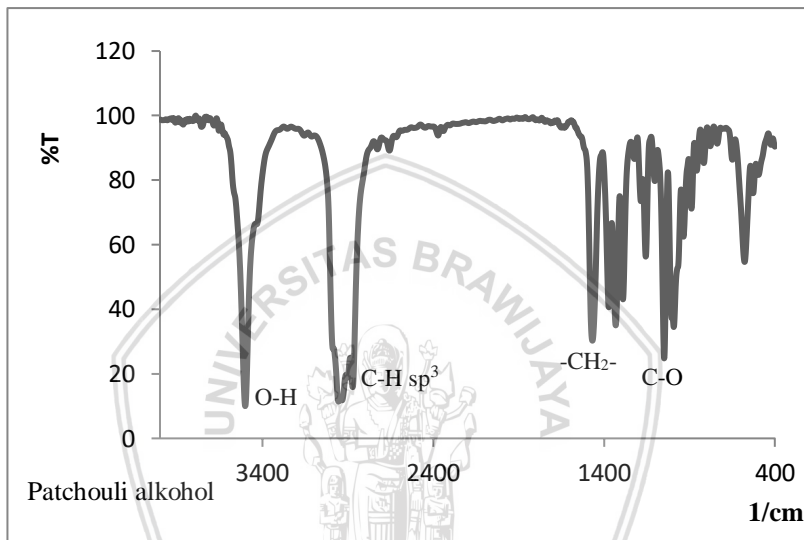
$$\% \text{ yield} = \frac{\text{massa rendemen}}{\text{massa teoritis}} \times 100\% \quad (2)$$



BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Karakterisasi Patchouli Alkohol dengan FTIR dan KG-SM

Karakterisasi patchouli alkohol menggunakan FTIR menghasilkan spektra pada **Gambar 4.1** dengan tabulasi bilangan gelombang dan gugus fungsi terdapat pada **Tabel 4.1**.

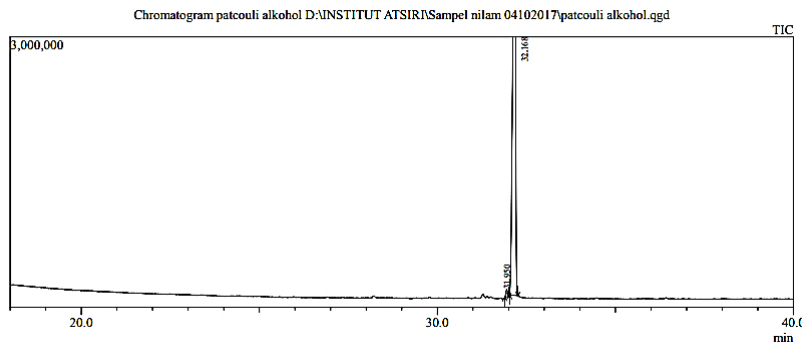


Gambar 4.1: Spektra IR patchouli alkohol.

Tabel 4.1: Tabulasi bilangan gelombang dan gugus fungsi.

Gugus fungsi	Bilangan gelombang (1/cm)
O-H (alkohol tersier)	3501.32-3433.82
C-H sp^3	(2955.51-2872.57), 1372.06
-CH ₂ -	1468.49
C-O alkohol tersier	1156.04

Analisis produk menggunakan KG-SM menghasilkan kromatogram pada **Gambar 4.2** yang dikombinasikan dengan data MS pada **Gambar 4.3**. Senyawa patchouli alkohol ditunjukkan pada puncak kedua dengan waktu retensi sebesar 32.166 menit, konsentrasi sebesar 99.183%, dan $m/z = 222, 207, 179, 161, 151, 138, 125, 98, 92, 83, 67, 41$ (base peak), 27.



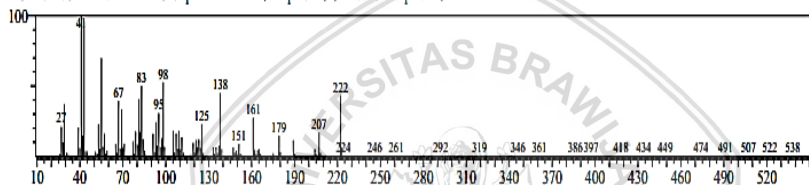
Gambar 4.2: Kromatogram patchouli alkohol.

<< Target >>

Line#:2 R.Time:32.170(Scan#:6235) MassPeaks:366

RawMode:Averaged 32.165-32.175(6234-6236) BasePeak:40.95(420035)

BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1 \$AcqMode\$ \$MassForAcqMode\$



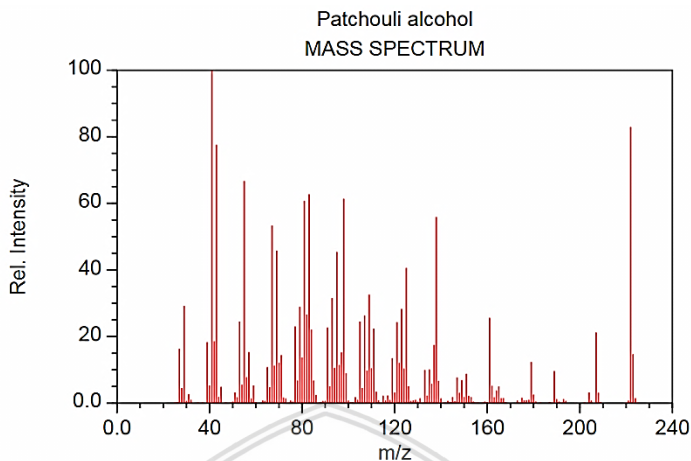
Gambar 4.3: Spektra massa puncak 2 dengan waktu retensi 32.166 menit.

Pola fragmentasi terdapat pada **Lampiran F**. Adapun struktur dari base peak adalah sebagai berikut:



Gambar 4.4 Struktur dari base peak puncak kedua

Berdasarkan spektra massa yang telah diperoleh, dibandingkan dengan spektra massa patchouli alkohol yang dijadikan standar pada NIST Chemistry WebBook. Adapun spektra massa standar untuk patchouli alkohol tersebut adalah sebagai berikut:

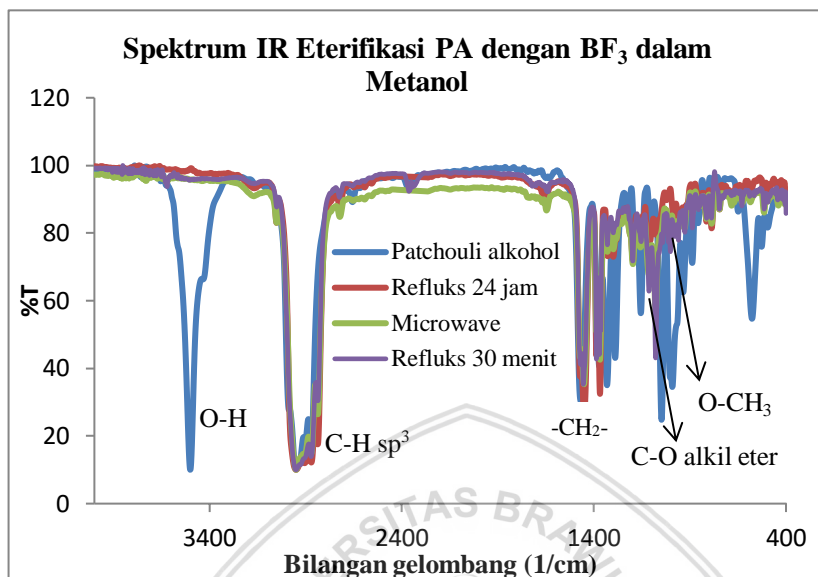


Gambar 4.5: Spektra massa standar patchouli alkohol [37].

Berdasarkan spektra massa tersebut, dapat diketahui bahwa puncak ion molekuler M^+ dari patchouli alkohol ditunjukkan pada $m/z = 222$ dan base peak menunjukkan $m/z = 41$. Sehingga hasil KG-SM dari patchouli alkohol yang digunakan telah sesuai dengan standar.

4.2 Karakterisasi Produk Hasil Eterifikasi Patchouli Alkohol dengan BF_3 dalam Metanol 10%

Hasil reaksi eterifikasi patchouli alkohol dengan BF_3 dalam metanol 10% berupa cairan kental. Produk dari metode refluks selama 24 jam berwarna kuning. Produk dengan bantuan *microwave* berwarna kuning pucat dan produk dengan metode refluks selama 30 menit berwarna kuning kecoklatan. Berikut adalah perbandingan hasil spektra IR dari produk refluks 24 jam, *microwave*, dan refluks 30 menit dengan bahan utama yang ditunjukkan pada **Gambar 4.6**. Sedangkan hasil spektra IR dari masing-masing produk dan bahan utama disajikan pada **Lampiran D**.



Gambar 4.6: Spektrum IR produk hasil eterifikasi patchouli alkohol dengan BF_3 dalam metanol.

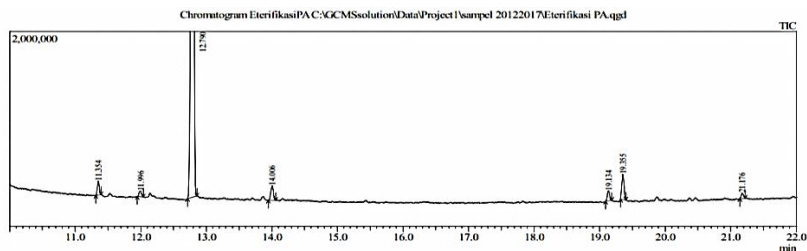
Penelitian terkait penggunaan FTIR sebagai metode analisis senyawa pernah dilakukan oleh Sivaraman, dkk pada tahun 2014 [38], dimana terdeteksi ikatan O-CH_3 pada bilangan gelombang $1008\text{--}935\text{ cm}^{-1}$. Berdasarkan spektra IR pada **Gambar 4.6** dan tabel tabulasi bilangan gelombang dan gugus fungsi yang terdeteksi pada **Tabel 4.2**, terdapat puncak dari ikatan O-CH_3 pada bilangan gelombang 986.32 cm^{-1} untuk produk hasil eterifikasi dengan metode refluks selama 24 jam, 978.60 cm^{-1} untuk produk hasil eterifikasi dengan metode *microwave* dengan intensitas puncak yang sangat rendah, dan untuk produk hasil eterifikasi dengan metode refluks 30 menit tidak terdeteksi adanya ikatan O-CH_3 . Serapan O-H pada daerah $3501.32\text{--}3433.82\text{ cm}^{-1}$ yang terdapat pada bahan utama patchouli alkohol tidak muncul di serapan produk hasil eterifikasi. Hal ini menunjukkan bahwa produk hasil eterifikasi adalah senyawa turunan patchouli alkohol.

Tabel 4.2: Tabulasi bilangan gelombang dan gugus fungsi.

Gugus	Bilangan gelombang (cm^{-1})			
	Patchouli alkohol	Eter metode refluks 24 jam	Eter metode <i>microwave</i>	Eter metode refluks 30 menit
O-H	3501.32-3433.82	-	-	-
C-H sp^3	(2955.51-2872.57), 1372.06	(2949.72-2870.64), 1368.20	(2949.72-2870.64), 1368.20	(2951.65-2872.57), 1364.34
C-H stretch dalam O-CH ₃	-	2837.86	2837.86	2835.93
-CH ₂ -	1468.49	1472.35-1451.13	1470.42-1451.13	1470.42-1454.99
C-O alkil eter	-	1121.33	1078.90	1078.90
O-CH ₃	-	986.32,	978.60,	-
C=C	-	1647.86	1647.86	1647.86

Analisis produk menggunakan KG-SM menghasilkan kromatogram pada **Gambar 4.7** yang dikombinasikan dengan data MS senyawa target pada **Gambar 4.8**, **Gambar 4.9** yang dikombinasikan dengan data MS senyawa target pada **Gambar 4.10**, dan **Gambar 4.11** yang dikombinasikan dengan data MS senyawa target pada **Gambar 4.12**. Tabulasi data MS produk hasil eterifikasi dari berbagai metode ditunjukkan pada **Tabel 4.3**. Puncak dengan

$M^{+2} = 238$ dan $M^{+} = 236$ adalah hasil yang diharapkan sebagai produk hasil eterifikasi yakni patchoulil metil eter.



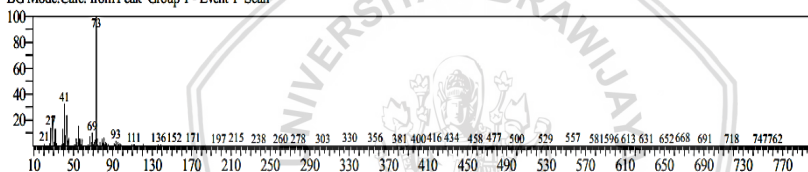
Gambar 4.7: Kromatogram produk hasil eterifikasi patchouli alkohol dengan BF_3 -metanol menggunakan metode refluks 24 jam.

<< Target >>

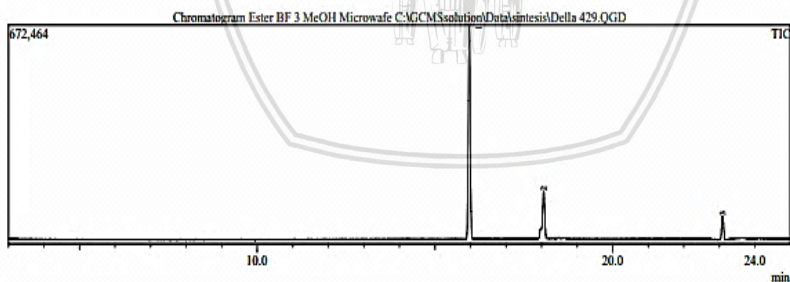
Line#:2 R.Time:11.995(Scan#:2200) MassPeaks:411

RawMode:Averaged 11.990-12.000(2199-2201) BasePeak:73.05(15156)

BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1 Scan



Gambar 4.8: Spektra massa puncak kedua dengan waktu retensi 11.993 menit.



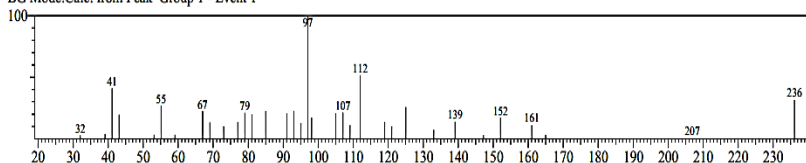
Gambar 4.9: Kromatogram produk hasil eterifikasi patchouli alkohol dengan BF_3 -metanol menggunakan metode *microwave*.

<< Target >>

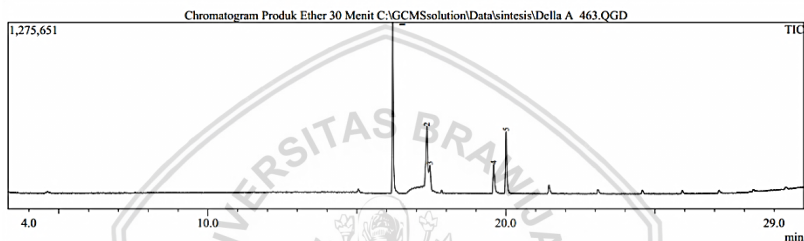
Line# 3 R.Time:23.100(Scan#:2413) MassPeaks:34

RawMode:Averaged 23.092-23.108(2412-2414) BasePeak:97.05(10847)

BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1



Gambar 4.10: Spektra massa puncak ketiga dengan waktu retensi 23.096 menit.



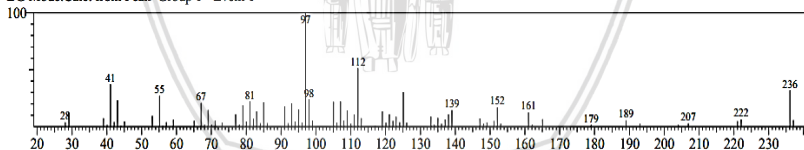
Gambar 4.11: Kromatogram produk dengan hasil eterifikasi dengan BF_3 -metanol menggunakan metode refluks 30 menit.

<< Target >>

Line# 5 R.Time:20.008(Scan#:2006) MassPeaks:83

RawMode:Averaged 20.000-20.017(2005-2007) BasePeak:97.05(45031)

BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1

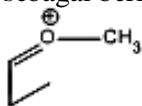


Gambar 4.12: Spektra massa puncak kelima dengan waktu retensi 20.005 menit.

Tabel 4.3: Tabulasi data massa per muatan (m/z) senyawa target yang terdeteksi pada kromatogram produk dari beberapa metode.

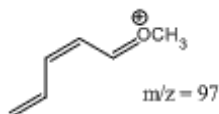
Metode	Puncak	Waktu Retensi	SI	% area	m/z
Refluks 24 jam	2	11.993	84	2.030	238 , 215, 197, 171, 152, 136, 111, 93, 73 (base peak), 69, 41, 27, 21
<i>Micro-wave</i>	3	23.096	67	8.35	236 , 207, 161, 152, 139, 112, 107, 97 (base peak), 79, 67, 55, 41, 32
Refluks 30 menit	5	20.005	72	21.40	236 , 222, 207, 189, 179, 161, 152, 139, 112, 98, 97 (base peak), 81, 67, 55, 41, 28

Pola fragmentasi ditunjukkan pada **Lampiran F**. Adapun struktur dari base peak adalah sebagai berikut:



m/z : 73

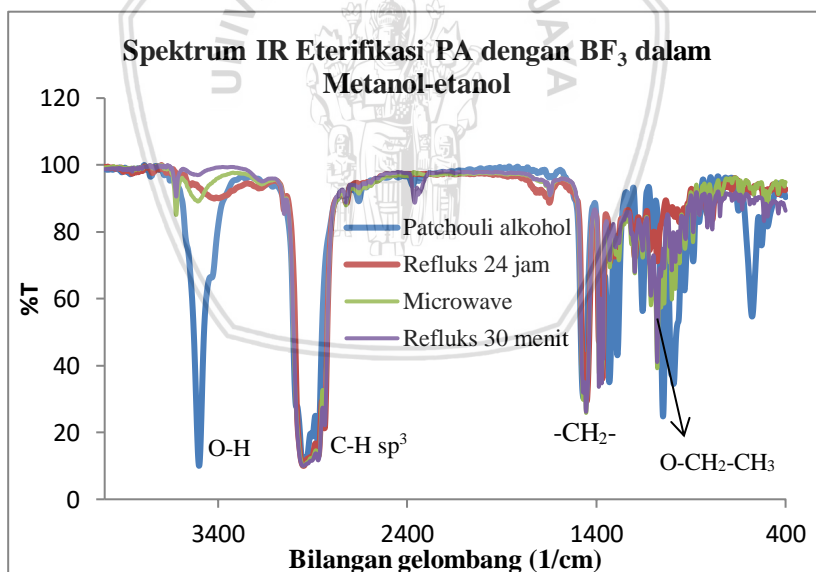
Gambar 4.13: Struktur base peak puncak kedua dari spektra massa produk metode refluks 24 jam.



Gambar 4.14: Struktur base peak puncak ketiga dari spektra massa produk *microwave* dan puncak kelima dari spektra massa produk refluks 30 menit.

4.3 Karakterisasi Produk Hasil Eterifikasi Patchouli Alkohol dengan BF_3 dalam Metanol-etanol 10%

Hasil reaksi eterifikasi patchouli alkohol dengan BF_3 dalam metanol-etanol 10% berupa cairan kental. Produk dari metode refluks selama 24 jam berwarna kuning. Produk dengan bantuan *microwave* dan refluks selama 30 menit berwarna kuning pucat. Berikut adalah perbandingan hasil spektra IR dari produk refluks 24 jam, *microwave*, dan refluks 30 menit dengan bahan utama yang ditunjukkan pada **Gambar 4.15**. Hasil spektra IR dari masing-masing produk dan bahan utama disajikan pada **Lampiran D**.



Gambar 4.15: Spektrum IR produk hasil eterifikasi patchouli alkohol dengan BF_3 dalam metanol-etanol.

Tabel 4.4: Tabulasi bilangan gelombang dan gugus fungsi

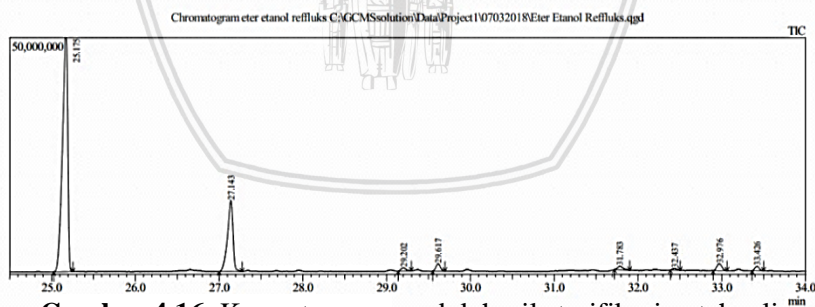
Gugus	Bilangan gelombang (cm^{-1})			
	Patchouli alkohol	Eter metode refluks 24 jam	Eter metode <i>microwave</i>	Eter metode refluks 30 menit
O-H	3501.32-3433.82	-	-	-
C-H sp^3	(2955.51-2872.57), 1372.06	(2949.72-2870.64), 1368.20	(2949.72-2870.64), 1368.20	(2949.72-2870.64), 1364.34
C-H stretch dalam O-CH ₃	-	2837.86	2835.93	2835.93
-CH ₂ -	1468.49	1470.42-1451.13	1470.42-1454.99	1470.42-1454.99
O-CH ₂ -CH ₃	-	1119.40	1111.68	1111.68
C=C	-	1647.86	1645.93	1645.93

Penelitian terkait penggunaan FTIR sebagai metode analisis senyawa pernah dilakukan oleh Nikolic, dkk pada tahun 2010 [39], dimana terdeteksi ikatan O-CH₂-CH₃ pada bilangan gelombang 1132-1081 cm^{-1} . Berdasarkan spektra IR pada **Gambar 4.15** dan tabel tabulasi bilangan gelombang dan gugus fungsi yang terdeteksi pada **Tabel 4.4**, terdapat serapan dari ikatan O-CH₂-CH₃ pada bilangan gelombang 1119.40 cm^{-1} , namun masih tergolong puncak dengan intensitas rendah untuk produk hasil eterifikasi dengan metode refluks selama 24 jam. Sedangkan untuk produk hasil

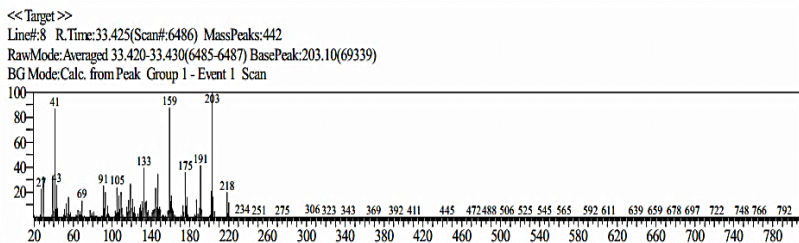
eterifikasi dengan metode *microwave* dan refluks selama 30 menit terdeteksi serapan dari ikatan $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ pada bilangan gelombang 1111.68 cm^{-1} dengan intensitas puncak sedang. Serapan $\text{O}-\text{H}$ pada daerah $3501.32\text{--}3433.82\text{ cm}^{-1}$ yang terdapat pada bahan utama patchouli alkohol tidak muncul di serapan produk hasil eterifikasi. Hal ini menunjukkan bahwa produk hasil eterifikasi adalah senyawa turunan patchouli alkohol.

Analisis produk menggunakan KG-SM menghasilkan kromatogram pada **Gambar 4.16** yang dikombinasikan dengan data MS senyawa target pada **Gambar 4.17**, **Gambar 4.18** yang dikombinasikan dengan data MS senyawa target pada **Gambar 4.19**, dan **Gambar 4.20** yang dikombinasikan dengan data MS senyawa target pada **Gambar 4.21**. Tabulasi data MS produk hasil eterifikasi dari berbagai metode ditunjukkan pada **Tabel 4.5**.

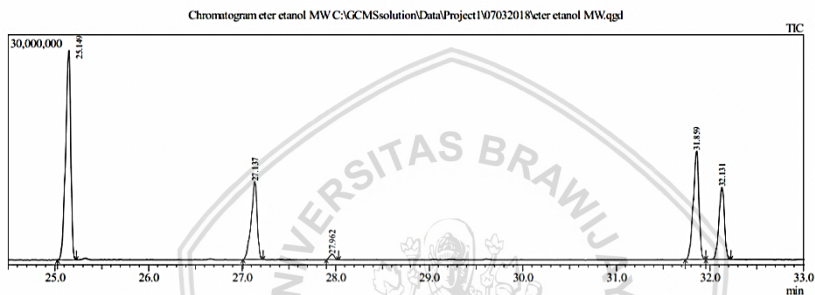
Sedangkan pada metode refluks 30 menit, senyawa patchoulil etil eter tidak terdeteksi pada spektra massa. Namun terdapat senyawa patchoulil metil eter yang ditunjukkan pada puncak keenam. Hal ini dapat terjadi karena adanya kompetisi antara metanol dengan etanol yang berasal dari reaktan yang digunakan. Puncak dengan $M^{+}=251$ dan $M^{+}=250$ merupakan puncak yang menunjukkan massa molekul dari senyawa patchoulil etil eter.



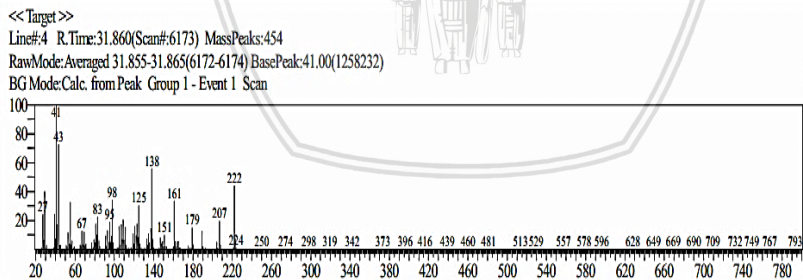
Gambar 4.16: Kromatogram produk hasil eterifikasi patchouli alkohol dengan BF_3 -metanol/etanol metode refluks 24 jam.



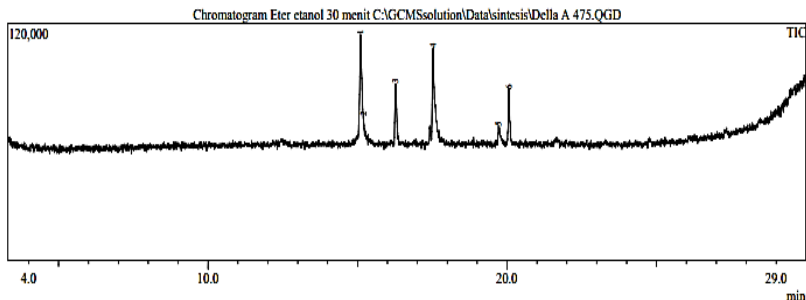
Gambar 4.17: Spektra massa puncak ke-8 dengan waktu retensi 32.426 menit.



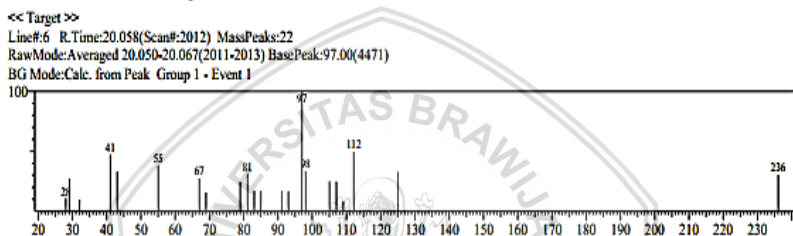
Gambar 4.18: Kromatogram produk hasil eterifikasi patchouli alkohol dengan BF_3 -metanol/etanol menggunakan metode *microwave*.



Gambar 4.19: Spektra massa puncak keempat dengan waktu retensi 31.861 menit.



Gambar 4.20: Kromatogram produk hasil eterifikasi patchouli alkohol dengan BF_3 -metanol/etanol metode refluks 30 menit.



Gambar 4.21: Spektra massa puncak keenam dengan waktu retensi 20.056 menit.

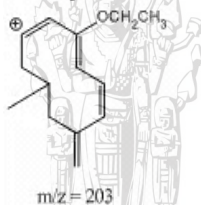
Tabel 4.5: Tabulasi data massa per muatan (m/z) senyawa target yang terdeteksi pada kromatogram produk dari berbagai metode.

Metode	Puncak	Waktu Retensi	SI	% area	m/z
Refluks 24 jam	8	32.426	73	0,810	251 , 234, 218, 203 (base peak), 191, 175, 159, 133, 105, 91, 69, 43, 41, 27
Micro-wave	4	31.861	82	21.817	250 , 222, 207, 179, 161, 151, 138, 125, 98, 95, 83, 67, 43, 41 (base peak), 27

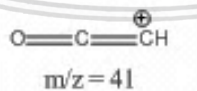
Lanjutan...

Metode	Puncak	Waktu Retensi	SI	% area	m/z
Micro-wave	5	32.130	69	13.467	236, 221, 204, 179, 161, 139, 112, 107, 97 (base peak), 79, 67, 43, 41, 27
Refluks 30 menit	6	20.056	68	11.33	236, 112, 98, 97 (base peak), 81, 67, 55, 41, 28

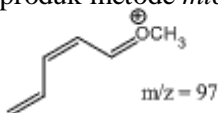
Pola fragmentasi ditunjukkan pada **Lampiran F**. Adapun struktur dari base peak senyawa target adalah sebagai berikut:



Gambar 4.22: Struktur base peak puncak ke-8 pada spektra massa produk metode refluks 24 jam.



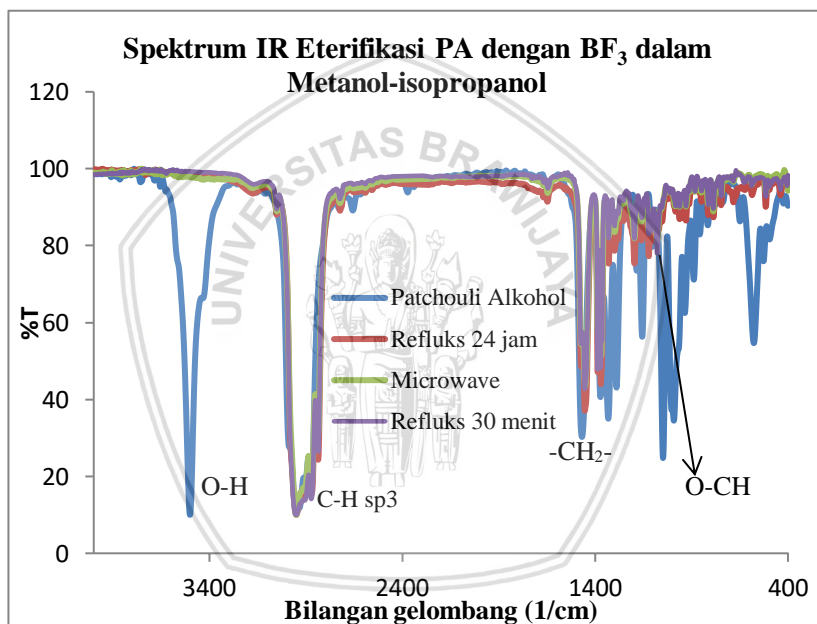
Gambar 4.23: Struktur base peak puncak keempat pada spektra massa produk metode *microwave*.



Gambar 4.24: Struktur base peak puncak keenam pada spektra massa produk metode refluks 30 menit.

4.4 Karakterisasi Produk Hasil Eterifikasi Patchouli Alkohol dengan BF_3 dalam Metanol-isopropanol 10%

Hasil reaksi eterifikasi patchouli alkohol dengan BF_3 dalam metanol-isopropanol 10% berupa cairan kental. Produk dari metode refluks selama 24 jam berwarna kuning. Produk dengan bantuan *microwave* dan refluks selama 30 menit berwarna kuning pucat. Berikut adalah perbandingan hasil spektra IR dari produk refluks 24 jam, *microwave*, dan refluks 30 menit dengan bahan utama yang ditunjukkan pada **Gambar 4.24**. Hasil spektra IR dari masing-masing produk dan bahan utama disajikan pada **Lampiran D**.



Gambar 4.25: Spektrum IR produk hasil eterifikasi patchouli alkohol dengan BF_3 dalam metanol/isopropanol.

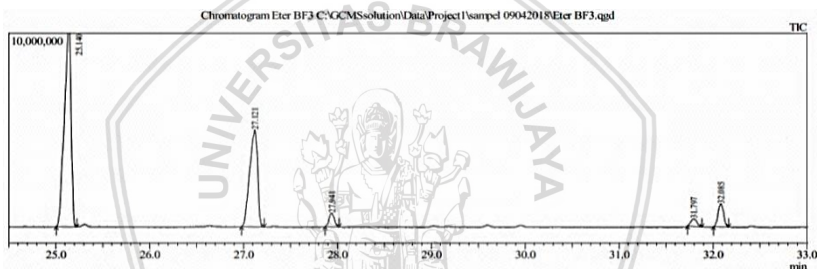
Penelitian terkait penggunaan FTIR sebagai metode analisis senyawa pernah dilakukan oleh Chemica pada tahun 2015 [40], dimana terdeteksi ikatan O-C dari isopropanol pada bilangan gelombang 1127-1107 cm^{-1} . Berdasarkan spektra IR pada **Gambar**

4.25 dan tabel tabulasi bilangan gelombang dan gugus fungsi yang terdeteksi pada **Tabel 4.6**, terdapat serapan dari ikatan O-CH pada bilangan gelombang 1121.33 cm^{-1} untuk produk hasil eterifikasi dengan metode refluks selama 24 jam, 30 menit maupun metode *microwave* dengan intensitas puncak yang sangat rendah. Serapan O-H pada daerah $3501.32\text{--}3433.82\text{ cm}^{-1}$ yang terdapat pada bahan utama patchouli alkohol tidak muncul di serapan produk hasil eterifikasi. Hal ini menunjukkan bahwa produk hasil eterifikasi adalah senyawa turunan patchouli alkohol.

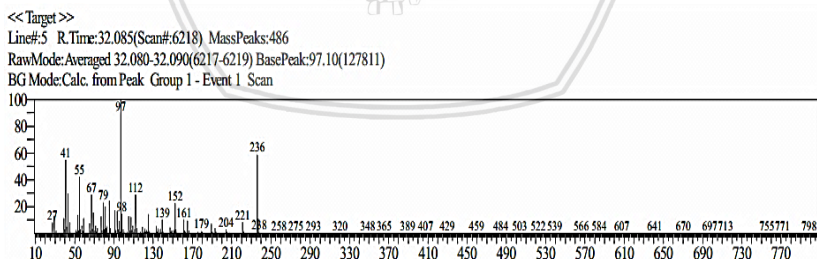
Tabel 4.6: Tabulasi bilangan gelombang dan gugus fungsi.

Gugus	Bilangan gelombang (cm^{-1})			
	Patchouli alkohol	Eter metode refluks 24 jam	Eter metode <i>microwave</i>	Eter metode refluks 30 menit
O-H	3501.32-3433.82	-	-	-
C-H sp^3	(2949.72-2870.64), 1368.20	(2949.72-2870.64), 1370.13	(2949.72-2870.64), 1368.20	(2949.72-2872.57), 1364.34
C-H stretch dalam O-CH ₃	-	2835.93	2835.93	2835.93
-CH ₂ -	1468.49	1472.35-1453.06	1470.42-1451.13	1472.35-1453.06
O-CH	-	1121.33	1121.33	1121.33
C=C	-	1647.86	1645.93	-

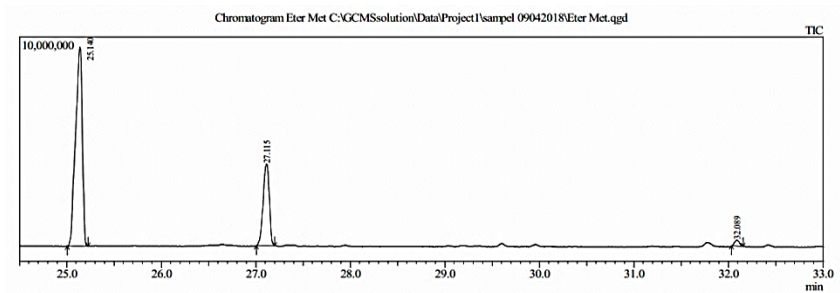
Analisis produk menggunakan KG-SM menghasilkan kromatogram pada **Gambar 4.26** yang dikombinasikan dengan data MS senyawa target pada **Gambar 4.27**, **Gambar 4.28** yang dikombinasikan dengan data MS senyawa target pada **Gambar 4.29**, dan **Gambar 4.30**. Puncak dengan $M^+ = 264$ adalah hasil yang diharapkan sebagai produk hasil eterifikasi yakni patchoulil isopropil eter. Senyawa hasil eterifikasi dengan metode refluks selama 24 jam dan 30 menit tidak menunjukkan adanya puncak dengan M^+ yang diharapkan. Namun pada metode refluks 24 jam terdeteksi adanya puncak patchoulil metil eter yang terbentuk yakni pada puncak kelima. Hal ini dapat terjadi karena adanya kompetisi antara metanol dengan isopropanol yang berasal dari reaktan yang digunakan. Tabulasi data MS produk hasil eterifikasi dari metode refluks 24 jam dan *microwave* ditunjukkan pada **Tabel 4.7**.



Gambar 4.26: Kromatogram produk hasil eterifikasi patchouli alkohol dengan BF_3 -metanol/isopropanol metode refluks 24 jam.

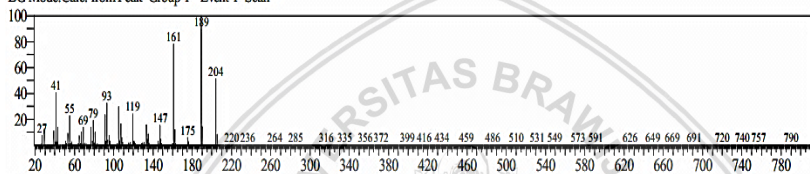


Gambar 4.27: Spektra massa puncak kelima dengan waktu retensi 32.082 menit.

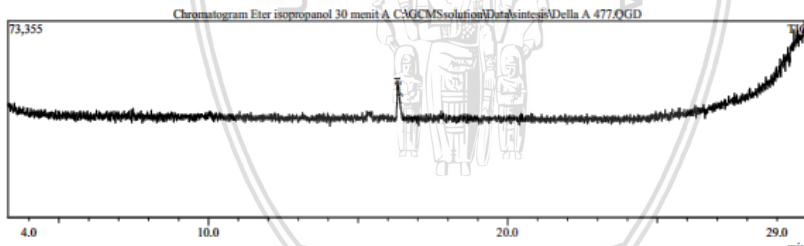


Gambar 4.28: Kromatogram produk hasil eterifikasi patchouli alkohol dengan BF_3 -metanol/isopropanol metode *microwave*.

Line#: 1 R.Time: 25.140 (Scan#: 4829) MassPeaks: 399
 RawMode: Averaged 25.135-25.145 (4828-4830) BasePeak: 189.10 (1203735)
 BG Mode: Calc. from Peak Group 1 - Event 1 Scan



Gambar 4.29: Spektra massa puncak pertama dengan waktu retensi 25.138 menit.

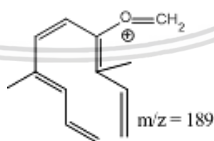


Gambar 4.30: Kromatogram produk hasil eterifikasi patchouli alkohol dengan BF_3 -metanol/isopropanol metode refluks 30 menit.

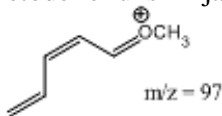
Tabel 4.7: Tabulasi data massa per muatan (m/z) senyawa target yang terdeteksi pada kromatogram produk dari metode refluks 24 jam dan metode *microwave*.

Metode	Puncak	Waktu Retensi	SI	% area	m/z
Refluks 24 jam	5	32.082	70	5.951	236 , 221, 204, 179, 161, 152, 139, 112, 97 (base peak), 98, 79, 67, 55, 41, 27
<i>Micro-wave</i>	1	25.138	90	81.518	264 , 236, 220, 204, 189 (base peak), 175, 161,, 147, 119, 93, 79, 69, 55, 41, 27
	3	32.087	72	1.855	236 , 221, 189, 161, 152, 139, 112, 98, 97 (base peak), 79, 67, 55, 41, 27

Pola fragmentasi ditunjukkan pada **Lampiran F**. Adapun struktur dari base peak adalah sebagai berikut:

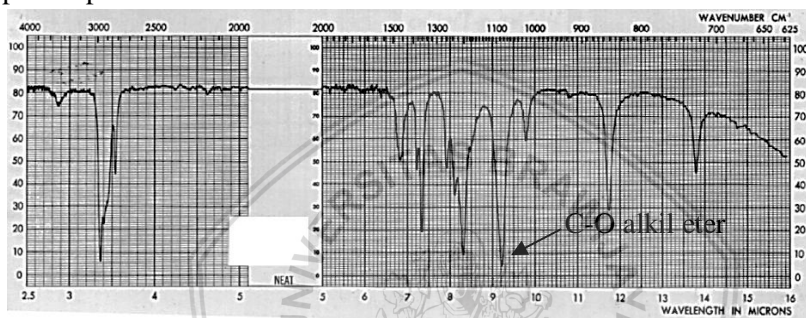


Gambar 4.31: Struktur base peak puncak kelima dari spektra massa produk metode refluks 24 jam.



Gambar 4.32: Struktur base peak puncak pertama dari spektra massa produk metode *microwave*.

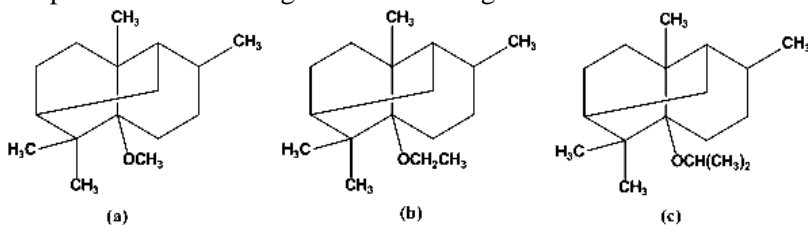
Berdasarkan hasil spektra IR produk eterifikasi, diperoleh spektra dengan profil yang hampir sama dengan spektra IR dari metil-tercier butil eter (MTBE). Hal ini dapat dilihat dari tidak adanya serapan gugus O-H yang terdeteksi pada serapan produk hasil eterifikasi. Sehingga dapat disimpulkan bahwa produk yang diperoleh merupakan turunan dari patchouli alkohol. Pada spektra IR senyawa MTBE terdapat serapan gugus C-O alkil eter pada bilangan gelombang 1090 cm^{-1} dengan intensitas puncak kuat. Berikut adalah profil spektra IR dari metil-tercier butil eter.



Gambar 4.33: Spektra IR senyawa metil-tercier butil eter [41].

4.5 Pengaruh Metode Sintesis terhadap Jumlah Produk

Hasil karakterisasi menggunakan FTIR dan KG-SM menunjukkan terbentuknya senyawa patchouli metil eter, patchouli etil eter, dan patchouli isopropil eter dari proses eterifikasi patchouli alkohol dengan BF_3 dalam alkohol baik dengan metode refluks maupun *microwave* dengan struktur sebagai berikut:



Gambar 4.34: Struktur senyawa produk (a) Patchouli metil eter, (b) Patchouli etil eter, (c) Patchouli isopropil eter.

Berikut adalah tabulasi rendemen dari produk hasil eterifikasi yang terdapat pada **Tabel 4.8** dan tabulasi % *yield* dari produk eter yang diharapkan terdapat pada **Tabel 4.9**.

Tabel 4.8: Tabel tabulasi rendemen produk.

Reaktan	Metode Refluks 24 jam	Metode Microwave	Metode Reluks 30 menit
BF ₃ -metanol	54.05 %	53.15 %	18.92 %
BF ₃ -metanol/etanol	61.71 %	60.81 %	20.27 %
BF ₃ -metanol/isopropanol	71.62%	70.72 %	50 %

Tabel 4.9: Tabel tabulasi % *yield* produk eter yang terbentuk.

Reaktan	Produk								
	Patchoulil Metil Eter (%)		Patchoulil Etil Eter (%)			Patchoulil Isopropil Eter (%)			
	R-24	MW	R-30	R-24	MW	R-30	R-24	MW	R-30
BF ₃ -metanol	1.02	4.24	3.81	-	-	-	-	-	-
BF ₃ -metanol/ Etanol	0	7.63	2.12	0.44	11.60	-	-	-	-
BF ₃ -metanol/ isopropanol	3.81	1.27	-	-	-	-	-	48.49	-

Keterangan: R-24 = Refluks 24 jam, MW= *Microwave*, R-30 = Refluks 30 menit

Perhitungan rendemen dan % *yield* produk terdapat pada **Lampiran B.3** dan **Lampiran B.4**. Produk dengan metode *microwave* memiliki % *yield* yang lebih besar dibandingkan metode refluks selama 24 jam maupun 30 menit. Hal ini disebabkan karena

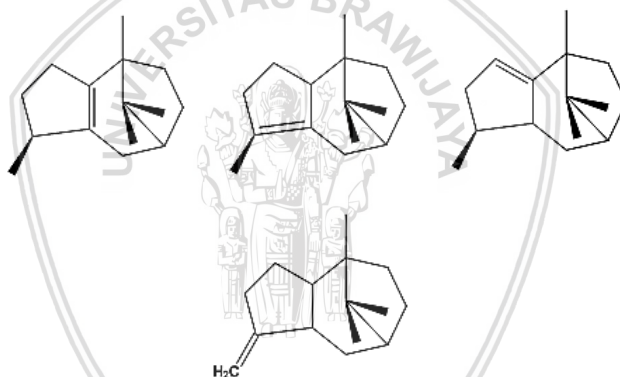
energi yang dihasilkan *microwave* lebih besar dibandingkan metode refluks yang hanya memanfaatkan energi pemanasan. Selain energi pemanasan, pada *microwave* juga terdapat tambahan energi dari gelombang mikro dengan frekuensi sebesar 2.45 GHz. Frekuensi tersebut dapat menyebabkan medan listrik dari molekul dipol dapat berubah sebanyak 2.45 milyar perdetik sehingga menghasilkan produk lebih banyak dibandingkan metode refluks. Proses sintesis dengan bantuan *microwave* merupakan metode sintesis yang lebih menguntungkan daripada metode refluks karena pemanasan dengan *microwave* tidak hanya mempercepat laju reaksi akan tetapi juga dapat meningkatkan hasil produk.

Berdasarkan hasil spektra massa yang diperoleh dari proses eterifikasi patchouli alkohol dengan BF_3 dalam metanol-etanol, baik menggunakan metode refluks maupun *microwave*, terdeteksi adanya puncak dengan spektra massa yang menunjukkan adanya senyawa patchoulil metil eter dengan data MS terdapat pada **Lampiran C.1**. Hal ini dapat terjadi karena adanya kompetisi antara metanol dan etanol yang berasal dari reaktan yang digunakan. Pada proses eterifikasi patchouli alkohol dengan BF_3 dalam metanol-isopropanol, hasil reaksi menggunakan metode *microwave* menghasilkan produk patchoulil isopropil eter sedangkan pada metode refluks selama 24 jam dan 30 menit tidak terbentuk produk yang diharapkan namun pada kromatogram produk refluks 24 jam terdeteksi adanya puncak dengan spektra massa yang menunjukkan adanya senyawa patchoulil metil eter dengan data MS terdapat pada **Lampiran C.1**.

Hal ini dapat terjadi karena isopropanol bersifat kurang reaktif dibandingkan metanol sehingga mengalami kesulitan untuk menyerang karbokation tersier dari patchouli alkohol. Selain itu, isopropanol juga merupakan asam yang lebih lemah dari metanol dan etanol sehingga apabila telah berikatan dengan BF_3 menjadi susah untuk lepas dan tidak dapat menyerang karbokation patchouli alkohol. Metanol merupakan asam yang lebih kuat sehingga apabila

terikat dengan BF_3 dapat dengan mudah lepas dan menyerang karbokation patchouli alkohol.

Hasil reaksi menggunakan metode refluks selama 30 menit ini menghasilkan % *yield* patchoulil metil eter lebih besar dibandingkan dengan metode refluks selama 24 jam. Lamanya waktu reaksi berpengaruh terhadap senyawa eter yang dihasilkan. Semakin lama waktu reaksi, produk eter yang dihasilkan semakin menurun karena terjadi reaksi dehidrasi membentuk senyawa alkena. Energi berlebih dari reaksi alkohol dengan katalis asam akan menyebabkan terbentuknya senyawa alkena. Reaksi samping dari proses sintesis senyawa eter ini baik dengan metode refluks ataupun dengan metode *microwave* adalah terbentuknya senyawa patchoulene dengan struktur sebagai berikut:



Gambar 4.35: Struktur senyawa patchoulene yang terbentuk.

Senyawa ini terdeteksi dari adanya serapan $\text{C}=\text{C}$ pada bilangan gelombang $1645.93\text{--}1647.86\text{ cm}^{-1}$ dan pada spektra massa menunjukkan puncak ion molekuler dengan $m/z = 204$ dengan data MS terdapat pada **Lampiran C.2** dan perhitungan % *yield* terdapat pada **Lampiran B.5**. Senyawa patchoulene dari metode refluks 30 menit memiliki % *yield* lebih kecil dibandingkan dengan metode *microwave* dan metode refluks 24 jam. Hal ini disebabkan karena

energi yang dihasilkan dari metode refluks 30 menit lebih kecil sehingga dapat mengurangi pembentukan senyawa alkena.

Senyawa ini terbentuk dari proses dehidrasi patchouli alkohol yang bereaksi dengan katalis BF_3 yang merupakan asam lewis. Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan oleh Stephen, dkk pada tahun 1997 [42], dimana t-butanol yang merupakan alkohol tersier direaksikan dengan asam karboksilat dan katalis asam sulfat. Senyawa t-butanol akan bereaksi terlebih dahulu dengan katalis asam untuk membentuk isobutilena yakni senyawa dengan ikatan rangkap akibat gugus hidroksil yang memiliki pasangan elektron di atom oksigennya berinteraksi dengan katalis asam yang cenderung bersifat elektrofilik. Sehingga terjadi reaksi dehidrasi (pelepasan H_2O) dan membentuk karbokation tersier. Selanjutnya terjadi hiperkonjugasi dan menyebabkan terbentuknya ikatan rangkap.

Reaksi ini juga terjadi pada proses derivatisasi patchouli alkohol menjadi senyawa eter dimana patchouli alkohol juga merupakan alkohol tersier dan direaksikan dengan katalis asam lewis. Atom boron (B) pada BF_3 memiliki orbital kosong sehingga cenderung bersifat elektrofilik yang akan diserang oleh gugus hidroksil dari patchouli alkohol dan menyebabkan terjadinya pelepasan H_2O yang diikuti dengan pembentukan ikatan rangkap dan menghasilkan senyawa patchoulene.

Proses pembentukan senyawa eter dari derivatisasi patchouli alkohol ini dapat melalui dua macam kemungkinan mekanisme reaksi yang ditunjukkan pada **Lampiran E**. Pertama adalah pembentukan karbokation dari alkohol (metanol, etanol, dan isorpopanol) yang digunakan. Kedua adalah pembentukan karbokation tersier dari patchouli alkohol. Jika dilihat dari terbentuknya senyawa eter dari metode refluks, kemungkinan mekanisme reaksi yang terjadi adalah pembentukan karbokation dari patchouli alkohol yang ditandai dengan dihasilkannya produk patchoulil metil eter yang lebih banyak. Karbokation patchouli alkohol merupakan karbokation tersier yang sangat stabil.

Pembentukan karbokation tersier memerlukan energi yang rendah dibandingkan pembentukan karbokation primer atau sekunder karena sifatnya yang stabil.

Metanol bersifat lebih reaktif dibandingkan etanol dan isopropanol sehingga lebih mudah menyerang karbokation tersier dari patchouli alkohol. Sedangkan pada produk eter dari metode *microwave*, kemungkinan mekanisme reaksi yang terjadi adalah pembentukan karbokation dari metanol, etanol, dan isopropanol. Hal ini ditandai dengan dihasilkannya produk patchoulil isopropil eter yang lebih banyak. Reaksi dengan temperatur 140 °C menghasilkan energi sebesar 5.7×10^{-24} kJ. Pertambahan energi dari gelombang mikro dengan frekuensi 2.45 GHz adalah sebesar 1.6×10^{-27} kJ. Sedangkan energi yang diperlukan untuk memutus ikatan kovalen dari gugus hidroksil (O-H) patchouli alkohol adalah 8.5×10^{-20} kJ [43].

Energi *microwave* cukup kecil untuk pemutusan ikatan O-H, namun dengan waktu reaksi selama 30 menit dan dengan adanya perubahan pergerakan molekul sebanyak 2.45 milyar perdetik yang berasal dari frekuensi gelombang mikro maka dapat menyebabkan tumbukan yang cukup besar sehingga ikatan O-H semakin lemah dan akhirnya dapat terputus. Selain itu, dengan adanya energi gelombang mikro dengan frekuensi 2.45 GHz yang dihasilkan oleh *microwave* juga dapat menyebabkan terbentuknya karbokation metil, karbokation primer, dan karbokation sekunder. Karbokation metil yang berasal dari metanol kurang stabil dibandingkan karbokation primer yang berasal dari etanol dan karbokation sekunder yang berasal dari isopropanol. Karbokation yang kurang stabil menyebabkan pembentukan produk yang lebih lambat sehingga dihasilkan produk dalam jumlah yang lebih sedikit dibandingkan produk dari karbokation yang lebih stabil.



BAB V PENUTUP

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan penelitian ini dapat disimpulkan bahwa:

1. Reaksi eterifikasi antara patchouli alkohol dengan BF_3 dalam metanol, BF_3 dalam metanol-etanol, dan BF_3 dalam metanol-isopropanol dapat menghasilkan senyawa patchoulil metil eter, patchoulil etil eter, dan patchoulil isopropil eter baik menggunakan metode refluks maupun *microwave*.
2. Pembentukan senyawa patchoulil metil eter, patchoulil etil eter, dan patchoulil isopropil eter lebih efektif dilakukan dengan menggunakan bantuan *microwave* selama 30 menit.
3. Pembentukan senyawa patchoulil metil eter lebih efektif dilakukan dengan menggunakan metode refluks selama 30 menit dibandingkan dengan metode refluks selama 24 jam.

5.2 Saran

Untuk penelitian selanjutnya dapat dilakukan derivatisasi patchouli alkohol menjadi senyawa eter menggunakan variasi waktu reaksi sehingga dapat diketahui pengaruh lamanya waktu reaksi terhadap besarnya rendemen dan *yield* dari produk yang dihasilkan.



DAFTAR PUSTAKA

1. Ismiyati, I., Marlita, D., & Saidah, D. (2014). Pencemaran Udara Akibat Emisi Gas Buang Kendaraan Bermotor. *Jurnal Manajemen Transportasi & Logistik*, 1(3), 241–248. doi:10.25292/j.mtl.v1i3.23
2. Wiryawan, P. N., Gede Widayana, S. T., & Dr. Kadek Rihendra Dantes, S. T. (2017). Pengaruh Perbandingan Penggunaan Bahan Bakar Pertalite dan Bahan Bakar Gas LPG terhadap Unjuk Kerja Motor Bakar Bensin 4 TAK pada Motor Honda Supra FIT. *Jurnal Pendidikan Teknik Mesin Undiksha*, 8(2). Retrieved from <https://ejournal.undiksha.ac.id>
3. Andriayani. (2005). Senyawa Heteropolyacid Sebagai Katalis Pada Sistem Homogen Dalam Pelarut Organik. Universitas Sumatera Utara. Retrieved from <http://repository.usu.ac.id>
4. Ningrat, A. A. W. K., Kusuma, I. G. B. W., & Adnyana, I. W. B. (2016). Pengaruh Penggunaan Bahan Bakar Pertalite terhadap Akselerasi dan Emisi Gas Buang pada Sepeda Motor Bertransmisi Otomatis. *Jurnal METTEK*, 2(1), 59–67.
5. Ouellette, R. J., & Rawn, J. D. (2014). *Organic Chemistry: Structure, Mechanism, and Synthesis*. USA: Elsevier.
6. Ferraro, J. R., & Nakamoto, K. (2012). *Introductory Raman Spectroscopy*. London: Academic Press.

7. Delmon, B., Grange, P., & Froment, G. F. (1997). *Hydrotreatment and Hydrocracking of Oil Fractions*. USA: Elsevier.
8. Balai Penelitian Tanaman Obat dan Aromatik. (2006). *Strategi Pengembangan Minyak Atsiri Indonesia* (Vol. 28). Bogor.
9. Su, Z., Wu, X., Bao, M., Li, C., Kong, S., Su, Z., Chen, J. (2014). Isolation of (-)-Patchouli Alcohol from Patchouli Oil by Fractional Distillation and Crystallization. *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*, 13(3), 359. doi:10.4314/tjpr.v13i3.7
10. Gunawan, I.W.G. (2009). Studi Perbandingan Hasil Sintesis Metil-N(2,3-xilil)Antranilat dengan Pereaksi Diazometana dan BF₃-metanol. *Jurnal Kimia*, 3(1), 359-60.
11. Osatiashtiani, A., Durndell, L. J., Manayil, J. C., Lee, A. F., & Wilson, K. (2016). Influence of Alkyl Chain Length on Sulfated Zirconia Catalysed Batch and Continuous Esterification of Carboxylic Acids by Light Alcohols. *Green Chemistry*, 18(20), 5529–5535. doi:10.1039/C6GC01089J
12. Bulan, R. (2004). Esterifikasi Patchouli Alkohol Hasil Isolasi Dari Minyak Daun Nilam (Patchoulli Oil). Universitas Sumatera Utara. Retrieved from <http://repository.usu.ac.id>
13. Hamidi, N. (2016). Extraction of Essential Oils from Patchouli Plant using Advanced Techniques of Microwave-assisted Hydrodistillation. *ARPJ. Eng. Appl. Sci*, 11(2), 796–799.

14. Rukmana. (2004). *Nilam: Prospek Agribisnis Dan Teknik Budi Daya*. Yogyakarta: Kanisius.
15. Laksmo, J. A., & Adilina, E. A. dan I. B. (2007). Patchouli Alcohol Enrichment from Patchouli Oil using Molecular Distillation Unit. *Journal of Agroindustrial Technology*, 17(3). Retrieved from <http://journal.ipb.ac.id>
16. Kardinan, A., & Mauludi, L. (2004). *Mengenal Lebih Dekat Nilam Tanaman Beraroma Wangi untuk Industri Parfum dan Kosmetika*. Jakarta: Agromedia Pustaka.
17. Muyassaroh, Daryono, D. E., & Hudha, I. M. (2016). Determinating Patchouli Alcohol of Patchouli Oil using Distillation Technique. *International Journal of ChemTech Research*, 9(3), 108–116.
18. Ma'mun, & Maryadhi, A. (2008). Isolasi Patchouli Alkohol dari Minyak Nilam untuk Bahan Referensi Pengujian dalam Analisis Mutu. *Bul. Litro*, 19(1), 95–99.
19. Darpan, P. (2002). Competition Science Vision. *A Specialized Magazine for Medical Entrance 10 Exam*. 5(54).
20. Hart, H., Hadad, C. M., Craine, L. E., & Hart, D. J. (2011). *Organic Chemistry: A Short Course*. USA: Cengage Learning.

21. Shi, B. C., & Davis, B. H. (1995). Alcohol Dehydration: Mechanism of Ether Formation Using an Alumina Catalyst. *Journal of Catalysis*, 157(2), 359–367. doi:10.1006/jcat.1995.1301
22. Demirbas, A., Balubaid, M. A., Basahel, A. M., Ahmad, W., & Sheikh, M. H. (2015). Octane Rating of Gasoline and Octane Booster Additives. *Petroleum Science and Technology*, 33(11), 1190–1197. doi:10.1080/10916466.2015.1050506
23. Ali, A., & Bhatia, S. (1990). Methyl tertiary butyl ether Formation in a Catalytic Bed Reactor-Kinetic and Modelling Study. *The Chemical Engineering Journal*, 44(2), 97–106. doi:10.1016/0300-9467(90)80062-H
24. Speight, J. G. (2011). *The Biofuels Handbook*. UK: Royal Society of Chemistry.
25. Sorrell, T. (2006). *Organic Chemistry*. California: University Science Books.
26. Kusmiyati, K., Matsjeh, S., & Jumina, J. (2011). Reaksi Penataan Ulang Fries pada Eugenil Asetat. *Pharmaciana*, 1(1). doi:10.12928/pharmaciana.v1i1.510
27. Wade, L. G. (2010). *Organic chemistry* (7th ed.). Upper Saddle River, USA: NJ: Pearson Prentice Hall.

28. Aziz, M. F., Utomo, E. P., & Warsito, W. (2015). Reaksi Eterifikasi Δ -Guaiene Menggunakan Katalis $\text{FeCl}_3/\text{p-Ts-OH}$. *Jurnal Ilmu Kimia Universitas Brawijaya*, 1(1), 765–771.
29. Ravichandran, S., & Karthikeyan, E. (2011). Microwave Synthesis-A Potential Tool for Green Chemistry. *International Journal of ChemTech Research*, 3(1), 466–470.
30. Rukmini, E., & Taylor, R. T. (2009). Microwave Assistance in the Copper-Catalyzed Reactions of Aliphatic Alcohols with Aryl Iodides. *13rd International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry*. Retrieved from <http://www.mdpi.org>
31. Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2017). *Principles of Instrumental Analysis*. USA: Cengage Learning.
32. Gaffney, J., & Marley, N. (2017). *General Chemistry for Engineers*. USA: Elsevier.
33. Chemical Books. (2017). Methyl n-Propyl Ether. Retrieved from <https://www.chemicalbook.com>
34. Sparkman, O. D. (2010). *Gas Chromatography and Mass Spectrometry: A Practical Guide, Second Edition*. USA: Elsevier Academic.
35. Silverstein, R. M., Webster, F. X., Kiemle, D. J., & Bryce, D. L. (2014). *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. USA: John Wiley & Sons.

36. U.S Secretary of Commerce on Behalf of the United State of America. (2017). Methyl Propyl Ether. Retrieved from <https://webbook.nist.gov>
37. U.S Secretary of Commerce on Behalf of the United State of America. (2017). Patchouli alcohol. Retrieved from <https://webbook.nist.gov>
38. Sivaraman, B., Narayanan Nair, R., Das, A., Gopakumar, G., Majumdar, L., Chakrabarti, S., Hada, M. (2014). Infrared Spectra and Chemical Abundance of Methyl Propionate in Icy Astrochemical Conditions. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 448. doi:10.1093/mnras/stu2602
39. Nikolic, G., Zlatkovic, S., Cakic, M., Cakic, S., Lacnjevac, C., & Rajic, Z. (2010). Fast Fourier Transform IR Characterization of Epoxy GY Systems Crosslinked with Aliphatic and Cycloaliphatic EH Polyamine Adducts. *Sensors*, 10(1), 684–696. doi:10.3390/s100100684
40. Chemica, D. (2015). FTIR Study of Hydrogen Bonding between Acyclic Ester with Monohydric Alcohols. *Scholars Research Library*, 7(4), 98–104.
41. Dan Berger's pages at Bluffton University. (2012). Infrared Spectra Types Samples. Retrieved <http://www.bluffton.edu>

42. W, S., L, D., Hageman, S, A., D, L., & McClure. (1997). Convenient Preparations of t-Butyl Esters and Ethers from t-Butanol. *Tetrahedron Letters*, 38, 7345–7348 (1996). *Organic Chemistry*.
43. Kon, R. S., Ping, Y. X., Ung, P. D., Sig, Y. K., & Seak, L. Y. (2010). Surface Modification by Heat-treatment of Propellant Waste Impregnated ACF. *Carbon letters*, 11(2), 131–136.



